

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. SIMONET

Licencié ès-Sciences

Ingénieur Chimiste E.N.S.C.C.

Docteur-Ingénieur

PREMIÈRE THÈSE

CÉTONES $\alpha \beta$ ÉTHYLÉNIQUES - RÉDUCTION POLAROGRAPHIQUE EN MILIEUX AQUEUX
ET ANHYDRE - RÉACTIONS CHIMIQUES ET ÉLECTROCHIMIQUES A L'ÉLECTRODE

SECONDE THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le

1967, devant la Commission d'Examen

Président : M. A. KERGOMARD

Membres du Jury :

M. P. MARTINET

M. J. SAUREL

M. P. SOUCHAY, invité

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. SIMONET

Licencié ès-Sciences
Ingénieur Chimiste E.N.S.C.C.
Docteur-Ingénieur

PREMIÈRE THÈSE

CÉTONES $\alpha\beta$ ÉTHYLÉNIQUES - RÉDUCTION POLAROGRAPHIQUE EN MILIEUX AQUEUX
ET ANHYDRE - RÉACTIONS CHIMIQUES ET ÉLECTROCHIMIQUES A L'ÉLECTRODE

SECONDE THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le

1967, devant la Commission d'Examen

Président : M. A. KERGOMARD

Membres du Jury :

M. P. MARTINET

M. J. SAUREL

M. P. SOUCHAY, invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546608_0002



PERSONNEL FACULTE DES SCIENCES ANNEE SCOLAIRE 1966-1967

Doyen : M. ROQUES Maurice
1er Assesseur : M. SAUREL Jean
2ème Assesseur : M. RAOULT Gaston

PROFESSEURS

M. RAMBAUD René	Chimie
M. BLANC Eugène	Mécanique Rationnelle
M. ROQUES Maurice	Géologie
M. LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie
M. TRUFFAULT Robert	Chimie Organique
M. LUTZ Hubert	Biologie Animale
M. RAOULT Gaston	Physique
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie
M. AVAN Louis	Physique Expérimentale
M. PARIAUD Jean-Charles	Chimie Physique
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques
Mlle BERTHET Ginette	Physique
M. LOISEAU Jean	Botanique
M. COMBE René	Physique
M. de PUYTORAC Pierre	Zoologie
Mme AVAN Madeleine	Physique
Mlle DONDON Marie-Louise	Chimie Physique
M. DELOST Paul	Physiologie Animale
M. SAUREL Jean	Physique
M. VIALARD André	Chimie
M. KOLHMULLER Robert	Chimie Minérale
N	Algèbre
N	Physique générale

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M. BAILLAUD Lucien	Botanique
M. VESSIERE Roger	Chimie
M. GUILLAUME Marcel	Mathématiques
M. BATHIER Marcel	Physique
Mlle DUCHER Suzanne	Chimie
M. HENNEQUIN Paul Louis	Mathématiques
M. FALGAS Maurice	Mathématiques
M. ROCHE Jean Etienne	Physique
M. MARTINET Pierre	Chimie
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. CAPESTAN Michel	Chimie

MAITRES DE CONFERENCES

M. THOMAS Jean	Physique
M. LENOIR Marcel	Mathématiques
M. BERNARD Maurice	Physique
M. JOYON Louis	Zoologie
M. ISABELLE Didier	Physique
M. CAUBERE Paul	Chimie
M. SOULAGE René	Géophysique Générale
M. N.....	Biologie Animale

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques
M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques
Mme BESSERRE Anne-Marie	Mathématiques
M. BOILLAT Guy	Mathématiques
M. ARIBAUD François	Mathématiques
M. LE Thanh Phong	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

M. VO-KHAC KHOAN	Mathématiques
------------------	---------------

ATTACHEE PRINCIPALE

Mme CHOPART Marie-Louise

A mon Maître Pierre MARTINET

Professeur à la Faculté des Sciences
de CLERMONT-FERRAND

Hommage de respect et de reconnaissance.

Meis et Amicis.

A V A N T - P R O P O S

Ce travail de recherche a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique V, de la Faculté des Sciences de CLERMONT-FERRAND, sous la direction de Monsieur le Professeur Pierre MARTINET.

Qu'il nous soit permis d'exprimer ici, notre très vive gratitude à Monsieur le Professeur MARTINET, pour les conseils éclairés et bienveillants avec lesquels il a toujours guidé nos recherches.

Nous tenons à assurer Monsieur le Professeur KERGOMARD de notre respectueuse reconnaissance pour les conseils judicieux qu'il nous a si aimablement prodigués.

Nous prions Monsieur l'Assesseur SAUREL et Monsieur le Professeur SOUCHAY, d'agréer l'expression de nos remerciements pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner notre travail et faire partie du Jury.

Nous exprimons d'autre part notre reconnaissance à Monsieur le Professeur ARNAUD de la Faculté des Sciences de GRENOBLE qui a bien voulu prendre connaissance de nos résultats de recherches et nous faire part de ses remarques bienveillantes .

Dans nos remerciements, nous n'oublierons pas nos camarades, chercheurs à la Faculté des Sciences, notamment Monsieur MOUSSET et Monsieur VESCHAMBRE pour l'aide qu'ils nous ont toujours apportée avec la plus grande amitié.

Nos remerciements s'adressent en dernier lieu au C.N.R.S. pour l'appui important qu'il nous a procuré en nous fournissant une allocation d'étude.

I N T R O D U C T I O N

L'étude de la réduction polarographique des composés carbonylés α insaturés a déjà donné lieu à un certain nombre de publications. Notamment en ce qui concerne les cétones α, β -éthyléniques, divers auteurs ont été intéressés par les problèmes que posait leur réduction à l'électrode à goutte de mercure (9, 14, 18, 28, 37).

En voulant contribuer à l'étude des équilibres cétoénoliques des α, β dicétones par l'intermédiaire de la polarographie, nous avons été amenés à réexaminer en détail, et dans des conditions opératoires bien définies, la réduction de certaines cétones α, β -éthyléniques simples. La thèse de Docteur-Ingénieur (61) que nous avons soutenue sur ce sujet a été poursuivie par l'emploi de la polarographie à 3 électrodes (milieu anhydre) et l'électrochimie préparative à potentiel contrôlé.

Les courbes intensité-potentiel, souvent complexes, montrent qu'il faut, parallèlement à la réaction de transfert électronique, tenir compte des réactions chimiques, antérieures ou postérieures à la fixation de l'électron. Dans la présente étude, il convient de dégager 4 types de réactions chimiques dont les effets sont soulignés principalement par la valeur du potentiel de demi-vague, le caractère cinétique et l'intensité du courant limite de chacune des différentes vagues. Ce sont principalement :

a) la réaction de protonation antécédente au transfert électronique :



b) la réaction acide-base entre les carbanions (ou les ions énolates) formés par réduction en milieu non acide, et les molécules hydrogénées du milieu protique.



- c) les réactions de duplication radicalaire. Elles imposent un effet cinétique aux vagues de réduction des dimères. Les courbes I/V sont alors du type "électrochimique, chimique, électrochimique" (E.C.E.).



- d) les réactions d'isomérisation, à l'électrode, en milieu anhydre aprotique, des carbanions formés :



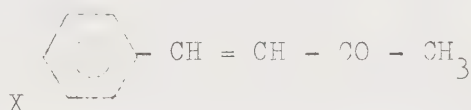
Ce type d'isomérisation favorise le plus souvent le composé dont la structure, en électrons π , est la mieux délocalisée.

Nous avons divisé ce travail en 3 parties :

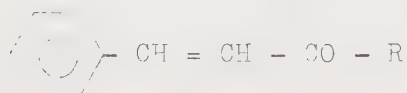
- La réduction en milieu aqueux est étudiée dans la première partie. L'influence de la réaction de protonation (milieu acide) est traitée au chapitre I, tandis que la réaction de l'eau sur les carbanions formés (milieu basique) est envisagée chapitre II. Dans les deux cas, nous montrons au chapitre III que l'électrochimie préparative conduit, avec une bonne sélectivité à 1 seul type de dimère : des β dicétones pour la plupart des cétones éthyléniques étudiées.

- La seconde partie est consacrée à la réduction en milieu anhydre (diméthylformamide). Les cétones éthyléniques aliphatiques (chapitre IV) et aromatiques (chapitre V) sont successivement réduites : les réactions en milieu protique (présence de phénol) conduisent à des résultats très comparables à ceux obtenus en milieu aqueux. En milieu aprotique, l'influence complexe des carbanions et des réactions de dimérisation rendent les courbes I/V souvent difficiles à interpréter.

Afin de préciser la nature de la réaction de dimérisation et son importance pour un assez grand nombre de cétones α,β -éthyléniques aromatiques, il nous a paru intéressant d'appliquer l'équation de HAMMETT aux benzal-acétones substituées

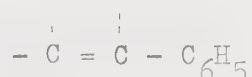


et l'équation de TAFT aux styrylalcoylcétones



en reliant les coefficients ρ et ρ' aux potentiels de réduction et aux vitesses spécifiques de dimérisation des radicaux directement issus de ces cétones (chapitre V, troisième partie).

D'autre part, afin de mieux connaître la structure des différents édifices présents, après duplication à la surface de l'électrode (et ainsi vérifier la spécificité de cette même réaction de duplication), il nous a semblé judicieux de remplacer, dans les styrylalcoylcétones, le substituant R aliphatique par le groupement électrophile



Tous les dimères correspondants sont électroréductibles à des potentiels peu négatifs. La réduction polarographique de ces cétones α, α' -diéthyléniques (chapitre VI) nous a permis de vérifier les suppositions faites au chapitre précédent.

Enfin, il est curieux de constater que les β dicétones se cyclisent en cétones éthyléniques, quand on les polarographie en milieu anhydre (chapitre VII) . Les résultats acquis aux chapitres IV et V nous ont permis la compréhension de ce phénomène.

- Enfin, la partie expérimentale constitue la troisième partie de ce travail. Nous y avons groupé, en particulier, les spectres R.M.N, I.R et UV des différents produits de réduction, ainsi que des détails plus spécialement consacrés à la polarographie.

GENERALITES SUR LA POLAROGRAPHIE

On appelle polarographie l'étude des courbes intensité-potentiel obtenues en électrolysant à potentiel variable, une solution d'un corps électroréductible ou électrooxydant principalement en présence d'une forte concentration d'électrolyte indifférent. L'une des électrodes est rapidement polarisable (souvent une électrode à goutte de mercure), l'autre, est une électrode pratiquement impolarisable.

Dans l'étude qui va suivre, comme c'est le cas couramment en chimie organique, nous ne parlerons que de réduction polarographique. La cathode utilisée est constituée par une électrode à goutte de mercure. Quand la variation du potentiel par rapport au temps est extrêmement faible, nous parlerons de polarographie classique ; au contraire, pour une variation de potentiel par rapport au temps très élevée, nous utiliserons le terme de polarographie oscillographique ou de "single sweep method". Les résultats obtenus grâce à l'une ou l'autre de ces deux méthodes, se complètent heureusement, et il a paru avantageux d'effectuer une étude complète de composés réductibles en faisant appel à ces deux moyens d'investigation électrochimique.

A) Polarographie classique

Les courbes intensité-potentiel obtenues sont plus ou moins complexes, suivant les substances étudiées. La figure 1 montre le polarogramme correspondant à la réduction du composé organique R :



De A à B, le potentiel décroît, tandis que l'intensité croît très lentement (c'est le courant résiduaire dû à la résistance de la solution ainsi qu'au courant condensateur pour une électrode à goutte). Au potentiel V_B , la réduction de R commence : c'est le seuil de réduction. La cathode voit sa surface s'appauvrir en substance réductible, mais cette perte est compensée par la diffusion de R, présent au voisinage de l'électrode ; la migration due au champ électrique est rendue

négligeable, grâce à la concentration importante d'électrolyte indifférent dans la solution électrolysée.

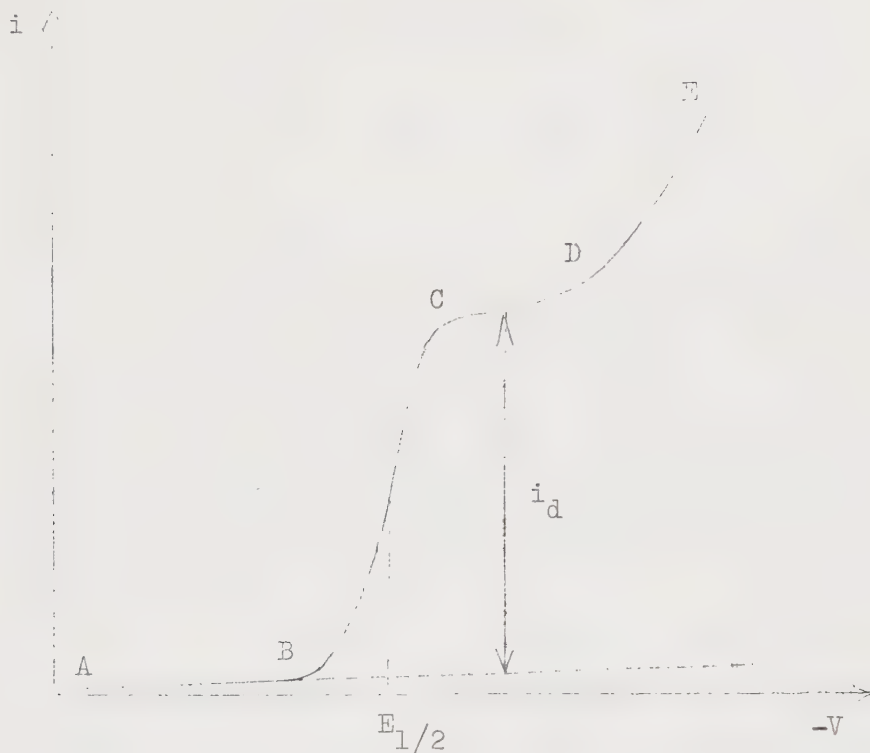


fig. I

Pendant le même temps le nombre de molécules réduites est croissant de B à C. Au potentiel V_C , toutes les molécules de R, arrivant par diffusion à la surface de la cathode, sont réduites ; l'intensité croît alors beaucoup moins rapidement, et nous observons le palier CD. Le potentiel continuant de décroître, l'électrolyte indifférent se réduit à son tour suivant la courbe DE. En solution acide, l'ion hydrogène se réduit à un potentiel peu négatif (de l'ordre de $-1,3V$ à pH 2) masquant partiellement ou complètement l'observation des stades de réduction apparaissant aux potentiels plus négatifs.

La partie ABCD est appelée vague (ou onde) polarographique ; elle sera caractérisée par deux grandeurs :

- a) Son potentiel de demi-onde $E_{1/2}$ (E pour $i = i_d/2$) indépendant de la concentration pour une réduction réversible.

C'est une donnée thermodynamique, égale au potentiel d'oxydoréduction lorsque les coefficients de diffusion de la forme oxydée et de la forme réduite ont la même valeur.

- b) Son courant limite, qui dans le cas de la diffusion pure s'exprime à l'aide de la formule d'Ilkovič :

$$i_d = 607 \cdot n \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad [1]$$

On désigne par :

i_d : intensité du courant limite de diffusion en microampères.

n : nombre d'électrons échangés dans la réduction.

D : constante de diffusion en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

t : période de chute des gouttes en secondes.

c : concentration en substance réductible en millimoles/l.

m : masse de mercure s'écoulant par seconde (en mg/s)

On relie par ailleurs, pour un système réversible, potentiel de demi-onde et courant de diffusion par la relation :

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \cdot \text{Log} \frac{i_d - i}{i} \quad [2]$$

expression très utile, pour calculer le nombre d'électrons (n) mis en jeu dans la réduction, et prouver sa réversibilité.

Il nous est aussi possible de voir si l'on est en présence d'un phénomène de diffusion pure. Dans ce cas, nous vérifierons que le courant limite est proportionnel à la racine carrée de la pression de mercure à l'extrémité du capillaire.

Cette pression s'exprime par la hauteur de la colonne de mercure h , diminuée de la pression due aux phénomènes de tension superficielle à la surface de la goutte :

$$i_d = K \left[h - \frac{3,5}{m t^{1/3}} \right]^{1/2} = K \cdot H \cdot \text{corr}^{1/2} \quad [3]$$

Pour des phénomènes cinétiques, l'expression [3] n'est plus vérifiée, et le courant limite i_l de l'onde observée tend à être indépendant de la hauteur de la colonne de mercure.

Il y a alors équilibre à l'électrode entre deux formes, l'une réductible (R), l'autre non réductible (R_o) au potentiel considéré, la vitesse de la réaction déterminante

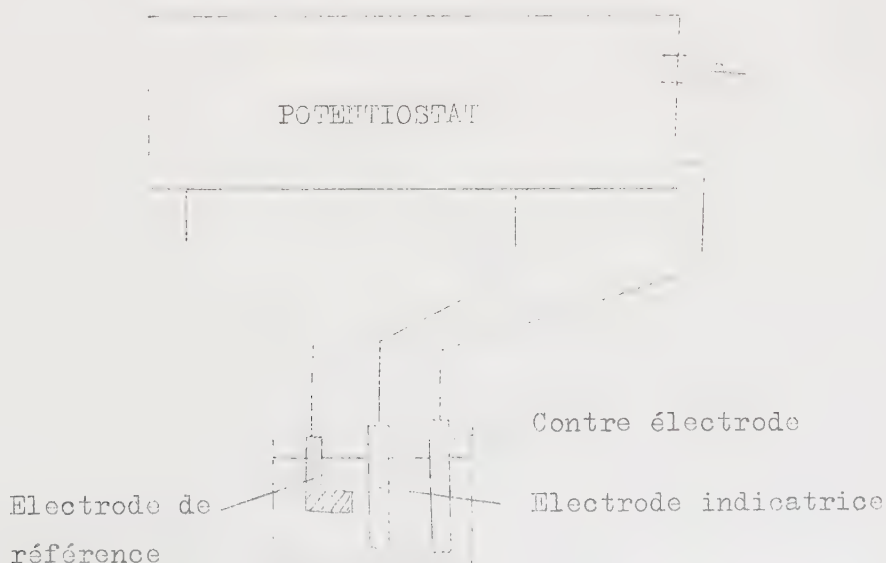


étant beaucoup moins rapide que la diffusion de R_o (1,2).

Cependant, l'inconvénient majeur de la polarographie classique à deux électrodes est de faire "travailler" l'électrode de référence. La mesure des potentiels peut donc se trouver entachée d'une erreur.

D'autre part, l'emploi de plus en plus fréquent de solvants anhydres, de grande résistivité, en polarographie organique exige aussi d'utiliser un dispositif dit à "trois électrodes" (77).

Le potentiel de l'électrode indicatrice est contrôlé à l'aide d'une électrode de référence située dans son voisinage immédiat. Une contre électrode permet le passage de courants plus importants. Des concentrations plus élevées (M/10 au lieu de M/1000) permettent l'isolement, la purification et l'identification des produits de réduction.



On peut négliger ainsi la chute ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Dans les conditions d'utilisation du potentiostat, le courant traversant l'électrode de référence est extrêmement faible.

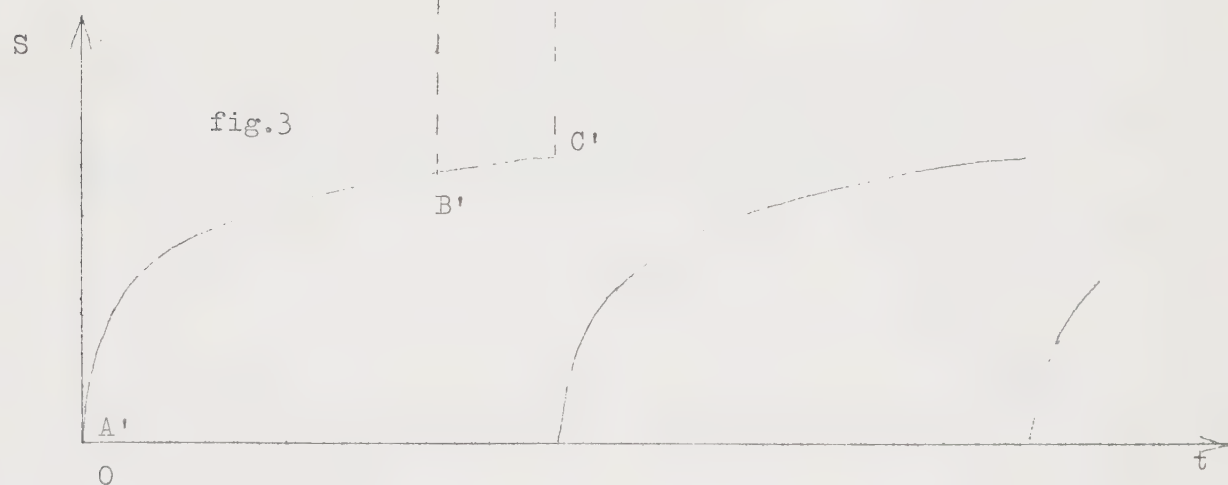
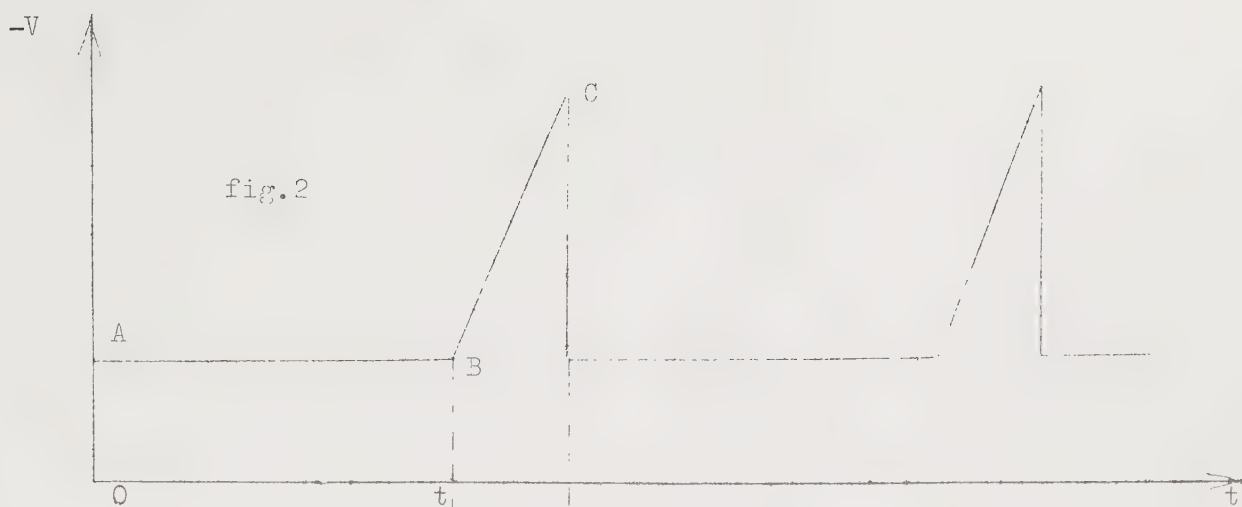
Dans ce travail, le dispositif à trois électrodes a rendu possible l'étude de la réduction polarographique des composés carbonylés en milieu anhydre, ainsi que l'électrochimie préparative de ces composés, en milieux protique et aprotique.

B) Polarographie oscillographique

Quand les phénomènes de polarisation de la microélectrode sont très rapides, ceux-ci sont révélés sur l'écran d'un oscillographe cathodique ; on parle alors de chronoampérométrie à variation linéaire de potentiel (ou oscillopolarographie).

Bien que les courbes de potentiel en fonction du temps soient également très utilisées, nous n'envisageons ici, par comparaison avec la polarographie classique, que les courbes intensité-potentiel. Dans ce cas, durant des temps de balayage extrêmement courts (de l'ordre d'une fraction de seconde), le potentiel variera de 0,5 à 3 volts.

La figure 2 montre les variations de potentiel appliquées durant la vie d'une goutte :



Le potentiel appliqué (inférieur à celui V_B de la figure 1) reste constant pendant le temps t , compté à partir de la naissance de la goutte en A, appelé "temps de délai" (delay-time). Puis en B, on provoque une brusque variation de potentiel qui va décroître linéairement en fonction de t , jusqu'en C, où la goutte tombe ; le potentiel revient alors à sa valeur initiale. On effectue donc le polarogramme durant un temps très court, équivalent à une fraction de la période T des gouttes.

Pour ne pas rendre le problème trop complexe, il est indispensable que la surface de la goutte (S) où va avoir lieu la réduction, varie le moins possible, et puisse même être considérée, en première approximation comme constante. Ceci est réalisé (fig. 3) à condition de prendre un temps de délai t , très peu inférieur à la période T de la goutte.

Les courbes intensité-potentiel obtenues dans ces conditions sont très caractéristiques, mais souvent fort complexes. Aussi est-il nécessaire de connaître déjà le comportement en polarographie classique, du composé étudié. Envisageons le cas du produit réductible R, pris précédemment comme exemple en polarographie classique.



En principe, comme le montre la figure 4, un seul stade de réduction doit être observé. La vague de la figure 1 devient un pic dont la forme traduit très nettement le caractère de réduction.

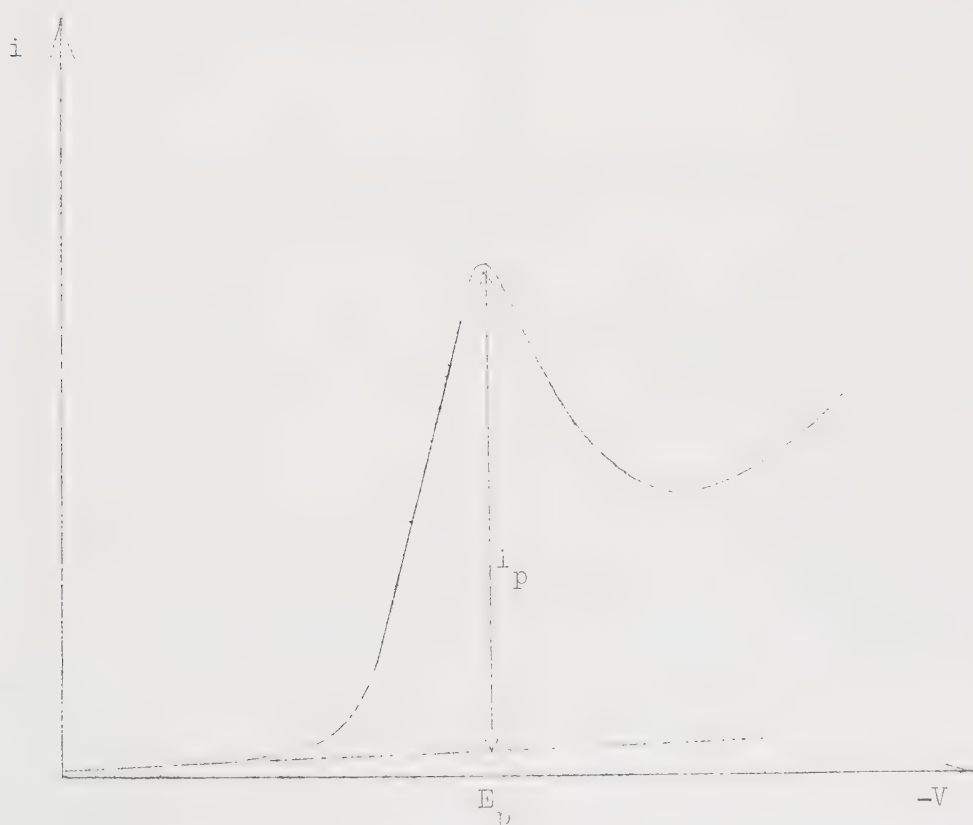


fig. 4

Comme la vague polarographique, ce pic est défini par deux données :

- a) Le courant de pic i_p . Selon la théorie de Randles (3), il peut être donné, pour une réaction réversible par la relation :

$$i_p = 0,0242.F.n^{3/2} C. D^{1/2} m^{2/3} t^{2/3} v^{1/2} \quad [4]$$

avec :

i_p : intensité de pic en microampères

c : concentration globale en substance réductible en milli-moles/l

D : coefficient de diffusion en $\text{cm}^2. \text{s}^{-1}$

m : débit de l'électrode à goutte en mg.s^{-1}

t : temps de délai en s

v : vitesse de balayage en volt.s^{-1}

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réduction

- b) Le potentiel au pic E_p . Il est assez caractéristique de la substance. Toutefois, sa valeur est souvent très proche de celle du potentiel de demi vague $E_{1/1}$ correspondant (8).

$$E_p = E_{1/2} - 1,1 \frac{RT}{nF}$$

La forme même de ce pic permet de prouver le caractère de la réversibilité de la réduction électrochimique.

Randles (4) signale que, moins le pic est aigu, plus les réactions sont irréversibles ; il arrive même, pour une irréversibilité prononcée, qu'on obtienne des courbes étalées, rappelant des ondes polarographiques classiques.

Très souvent cependant, la réduction n'est pas complètement irréversible. Compte tenu que l'intensité du courant doit dépendre de la vitesse de diffusion de R vers l'électrode et de la vitesse de transfert des électrons, Delahay admet comme constante de vitesse de ce processus :

$$k = k_0 \cdot e^{\left(\frac{\alpha n_a F t}{RT} \right)} \quad [5]$$

Selon DELAHAY, de la valeur du coefficient de transfert va donc dépendre le caractère d'irréversibilité de l'onde. Le diagramme $I = f(V)$ reproduit figure 5 donne, pour les différentes valeurs de αn_a , la forme de l'onde obtenue (5, 6)

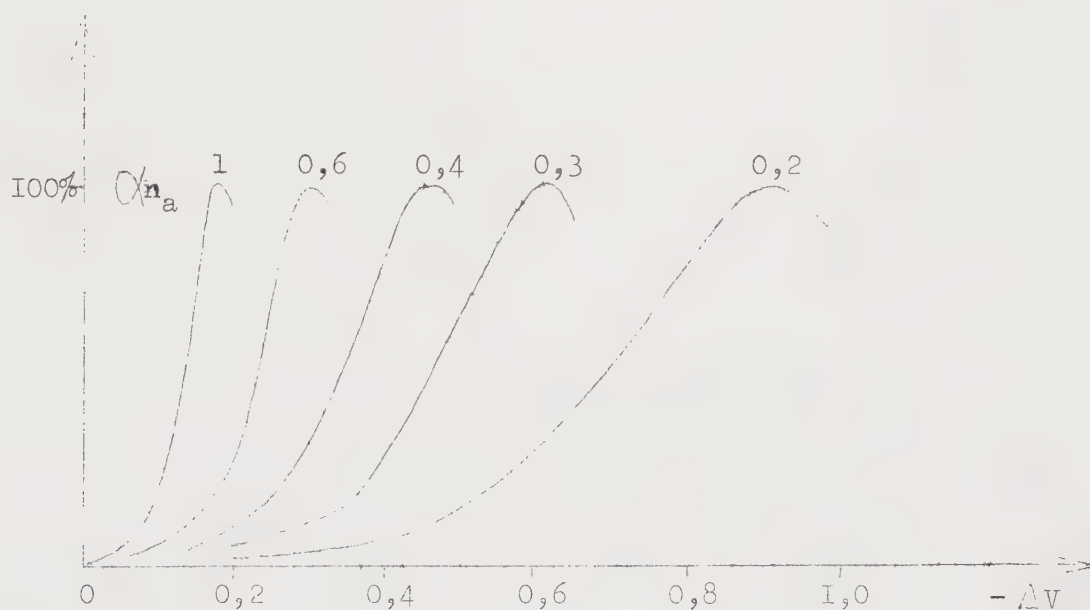


fig.5

L'oscillographie nous permet également, par une autre méthode de voir si le processus de réduction est entièrement réversible.

Pour cela, il suffit, après avoir effectué le processus dans le sens de la réduction, de le provoquer dans le sens de l'oxydation ; dans le cas de réversibilité totale, il apparaît un pic d'oxydation symétrique du pic de réduction : c'est la méthode du balayage triangulaire (fig 6). Il est bon de noter que les processus de réduction entièrement réversibles sont rares en chimie organique.

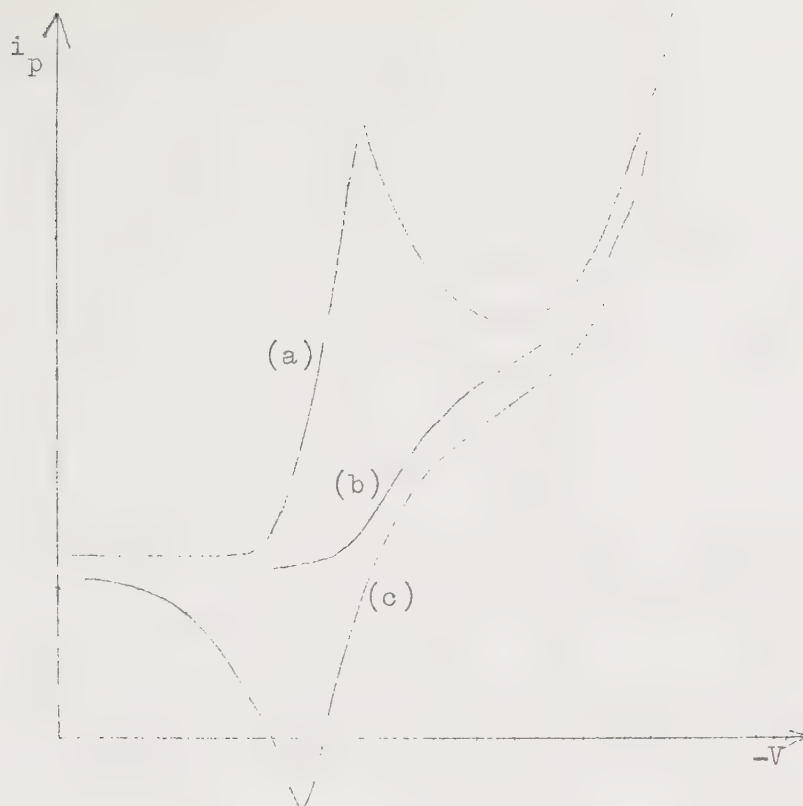


fig. 6

- (a) processus obtenu par réduction
- (b) oxydation : phénomène non réversible
- (c) oxydation : phénomène totalement réversible

Si l'oscillopolarographie rend de grands services dans l'état de la réversibilité des phénomènes électrochimiques, son rôle est également très important en cinétique chimique. On peut, par cette méthode, à des intervalles de temps très courts, correspondant à la période de chute des gouttes (de l'ordre de quelques secondes) mesurer la concentration du corps réductible apparaissant ou disparaissant dans la solution électrolysée (7). L'étude des vagues cinétiques mises en évidence en polarographie classique peut être complétée, même si la vitesse de transformation de la substance non réductible est rapide.

En effet, si le courant de pic ne vérifie pas la relation :

$$i_p = K_o \cdot v^{1/2} \quad [4']$$

la vitesse de formation du corps réductible est moins rapide que la vitesse de variation de potentiel v : nous pourrions donc en déduire la cinétique à l'électrode.

CARACTERE ELECTROREDUCTIBLE DES GROUPEMENTS $\text{>C} = \text{O}$ et $\text{>C} = \text{C}<$

Avant d'envisager l'étude de l'ensemble $\text{C} = \text{C} - \text{C} = \text{O}$, il nous a paru intéressant de rappeler séparément les caractères électroréductibles, en milieux aqueux et anhydre, du groupement carbonyle et de la double liaison éthylénique. En effet, nous verrons que des réactions de duplication moléculaire nous amèneront à exploiter ces résultats.

A) Réduction du groupe $\text{>C} = \text{O}$

Les potentiels de demi-vague de réduction de diverses cétones sont groupées dans le tableau ci-dessous (m désigne le rapport de la concentration molaire en donneur de protons à la concentration molaire du composé réductible, dans la solution).

Conditions opératoires	$\text{>C} = \text{O}$	$E_{1/2}$
Solvant aqueux (hydroalcoolique)	Acétone (45)	- 2,46V
	Acétone (46)	- 2,53V
	méthylcyclopropylcétone (46)	- 2,55V
Solvant anhydre ($m = 5$) (diméthylformamide + phénol)	Acétone	- 2,70V
	terbutylméthylcétone	- 2,68V
	isopropylméthylcétone	- 2,72V
	Ethylméthylcétone	- 2,71V

Il faut remarquer cependant que le groupement $\text{>C} = \text{O}$ n'est pas réductible en milieu aprotique ($m = 0$). Sa réduction intervient seulement en milieu protique à des potentiels très négatifs ; l'emploi de sels d'ammonium quaternaires comme électrolyte indifférent sera donc obligatoire.

B) Réduction du groupe $>C = C<$

La double liaison éthylénique, isolée dans une molécule, ne conduit à aucune électroréduction. Pour donner une ou plusieurs vagues de réduction, elle devra être conjuguée avec une autre fonction chimique électrophile comme $-C_6H_5$, $-COOH$, $-C \equiv C-$, $-C \equiv C-$, etc ...

Nous donnons dans le tableau suivant les potentiels de demi-onde de quelques composés éthyléniques conjugués.

R - $\overset{ }{C} = \overset{ }{C}$ -		$E_{1/2}$	/ECS
Milieu aqueux	Styrène $C_6H_5 - CH = CH_2$	- 2,35V	(64)
	Diphényléthylène $\begin{array}{c} C_6H_5 \diagdown \\ C = CH_2 \\ C_6H_5 \diagup \end{array}$	- 2,14V	(64)
	Hexatriène - 1,3,5 trans	- 2,22V	(65)
Milieu anhydre (m = 0)	alcoolphénylallylique $C_6H_5 - CH = CH - CH_2OH$	- 2,44V , - 2,67V	

(66) Diméthylformamide - Les potentiels sont donnés par rapport à l'électrode au calomel saturé dans ce solvant.

P R E M I E R E P A R T I E

Etude de la réduction polarographique des cétones α,β -éthyléniques
en milieu aqueux

CHAPITRE PREMIER

ROLE ET INFLUENCE DU PROTON

DANS LA REDUCTION POLAROGRAPHIQUE DES CETONES

ETHYLENIQUES EN MILIEU AQUEUX

La réduction polarographique de quelques cétones α -insaturées a été effectuée en milieu aqueux à l'aide de deux méthodes : la polarographie classique et la chronoampérométrie à variation linéaire de potentiel. L'emploi simultané de ces deux méthodes permet de définir de façon plus précise le rôle du proton dans la réaction électrochimique. L'importance du pouvoir tampon de la solution, dans l'interprétation des phénomènes, sera également soulignée.

Nous avons polarographié :

l'oxyde de mésityle



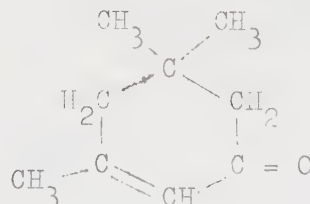
l'éthylidène acétone



la méthylvinylcétone



l'isophorone



l'acétophénone



et la benzalacétone



La réduction polarographique de ces cétones à divers pH montre toujours l'existence d'une vague à pH inférieur à 3 ; celle-ci se dédouble en deux vagues pour les pH compris entre 3 et 7. (Cet intervalle dépend fortement du pouvoir tampon de la solution, la seconde vague apparaît à des pH d'autant plus acides que le milieu est moins tamponné). A pH basique, la première vague disparaît presque entièrement. Seule, la deuxième vague subsiste. La somme des intensités des courants limites pour les deux vagues à pH compris entre 3 et 7 est sensiblement égale à l'intensité du courant limite de la vague en milieu très acide ou de la vague en milieu basique. La valeur de l'intensité de ce courant limite correspond à une réduction consommant un seul électron par molécule de cétone (Fig. I (1), p.44).

Les courbes 1, 2, 3 (Fig. I (2), p.45) montrent, pour l'oxyde de mésityle, la variation du courant limite de la première vague en fonction du pH, ceci pour trois pouvoirs tampons différents du milieu. Remarquons que, dans ces trois cas, la forme des courbes obtenues rappelle celle des courbes de neutralisation acide base.

D'autre part, les courbes $E_{1/2}$, pH (Fig. I (3), p.46) font apparaître que l'influence du pH sur ce potentiel est différente suivant la vague considérée. Alors que pour la première vague, $E_{1/2}$ varie avec la concentration en protons, pour la seconde vague, il en est pratiquement indépendant.

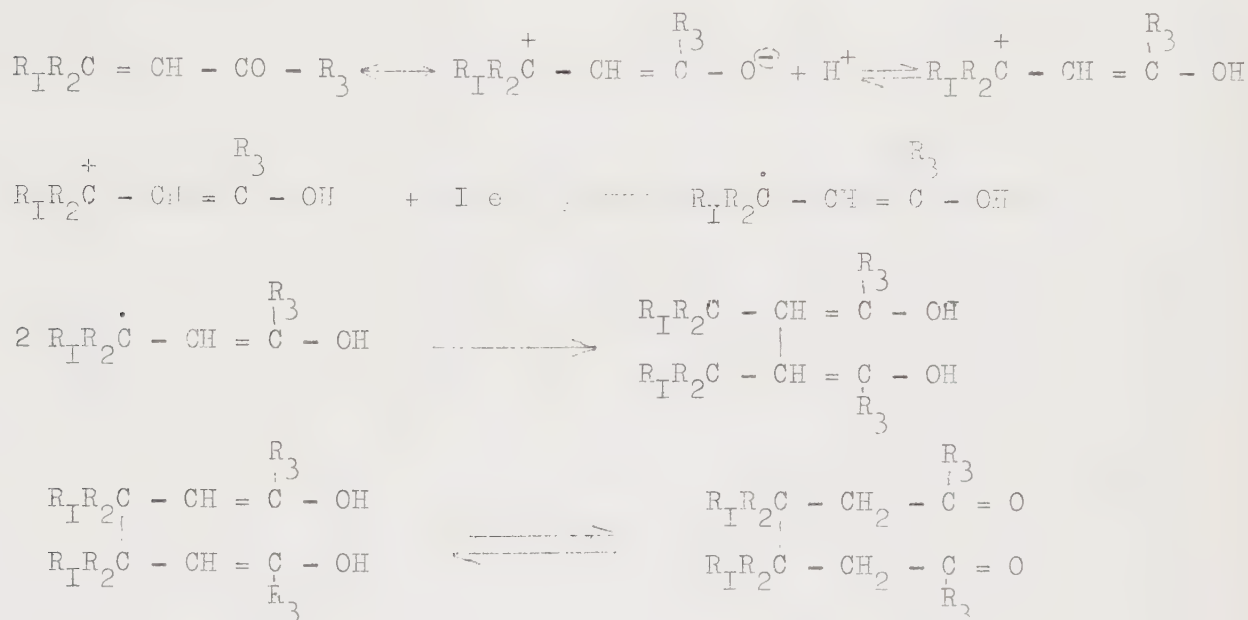
Nous avons fait apparaître sur un même graphique (Fig. I (4), p.47) les différentes courbes $E_{1/2} = f(\text{pH})$ pour toutes les cétones étudiées, ceci dans l'intervalle de pH où seule la première vague est observée ($\text{pH} < 4$, la solution étant tamponnée suivant les données expérimentales définies ultérieurement). Nous observons une série de droites parallèles d'équation :

$$E_{1/2} = E_0 - k(\text{pH})$$

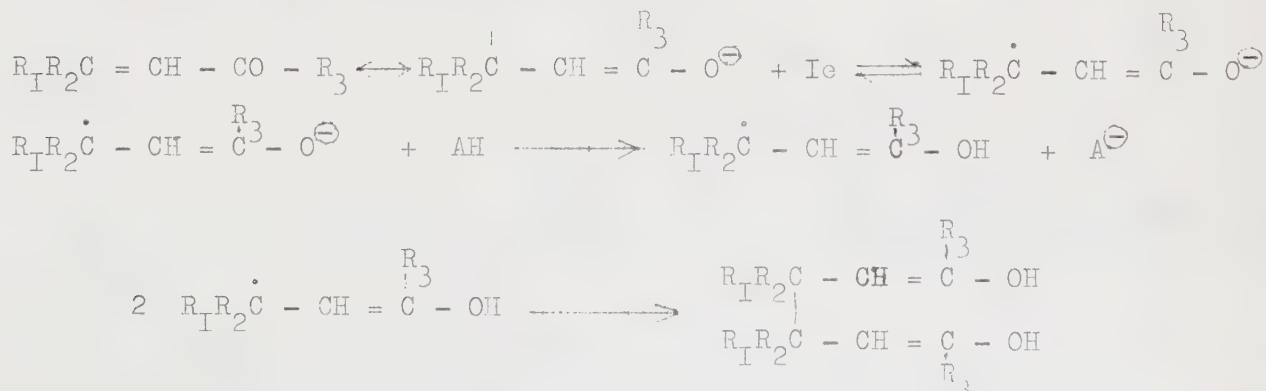
où E_0 désigne le potentiel de demi-onde à pH 0, c'est-à-dire pour une concentration normale en protons. La pente de ces droites, trouvée expérimentalement, est à 25°C :

$$k = 0,058 \pm 0,003 \quad (\text{tableau I (1) p.21}).$$

L'ensemble de ces résultats expérimentaux permet de supposer que la première vague correspond à un phénomène de protonation antérieur au transfert électronique.



La seconde vague traduit (à pH peu acide ou basique) la fixation d'un électron sur la molécule électroréductible et la réaction ultérieure de l'ion énolate formé sur le solvant protique.



Cétone éthylénique	k	n	D	E ₀ (V)	E' (V)	Δ E (V)
Oxyde de mésityle *	0,055	1	0,62 . 10 ⁻⁵	- 1,05	- 1,68	0,63
Ethylidène acétone *	0,059	1	0,78 . 10 ⁻⁵	- 0,99	- 1,63	0,64
Méthyl vinyl cétone *	0,059	1	0,86 . 10 ⁻⁵	- 0,89	- 1,475	0,58
Acétophénone **	0,056	1	0,85 . 10 ⁻⁵	- 1,02	- 1,65	0,63
Isophorone **	0,060	1	0,72 . 10 ⁻⁵	- 1,08	- 1,75	0,67
Benzalacétone **	0,061	1	0,71 . 10 ⁻⁵	- 0,79	- 1,41	0,62

TABLEAU I (1)

k pente des droites (Fig. 4, p.)

n nombre d'électrons consommés par molécule de cétone réduite à
pH très acide

D coefficient de diffusion en cm²/s

E₀ potentiel de demi-vague à pH 0 (première vague)

E' potentiel de demi-vague à pH 7 (seconde vague)

Il est à remarquer que la différence de potentiel $\Delta E = E_0 - E'$ est pratiquement constante et indépendante de la cétone α,β éthylénique étudiée.

* mesures effectuées en milieu aqueux

** mesures effectuées en solution aqueuse éthanolique à 20 %

La première vague montrerait donc la réduction de la forme protonée, l'autre celle de la forme non protonée de la cétone. D'après cette hypothèse (12, 89), le point M (Fig. I (2), p. 45), pH pour lequel les courants limites des deux vagues sont égaux, correspondrait à une demi-neutralisation. L'abscisse de ce point M sera désignée par la suite comme le "pK apparent" de la forme conjuguée. Soulignons cependant que ce "pK apparent" varie dans une très large mesure avec le pouvoir tampon ; il est pratiquement indépendant de la force ionique de la solution.

:	:	:	:
I	K Cl	"pK apparent"	(isophorone
(N)	(N)		C = 4.10 ⁻³ M)
:	:	:	:
0,90	0	6,10	Concentration
1,40	0,5	6,15	de tampon constante
1,90	1	6,15	(cas du milieu bien
:	:	:	tamponné)
:	:	:	:

Plus récemment, des études concernant la réduction de la cyclohexène -2 one -1 (10) et celle de l'acétophénone (78, 75) permettent de conclure à une réaction antécédente de protonation dont seule la cinétique limite le courant de la vague 1.

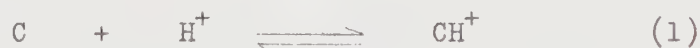
Nous reprendrons ces différentes hypothèses en soulignant la relation entre la valeur du rapport i_{d1}/i_{d2} et les potentiels de demi-onde, au moins pour des pH acides et peu basiques ($\text{pH} < 8$). D'autre part, nous montrons que, si la décroissance de i_{d1} avec le pH peut être due, en milieu bien tamponné, à un processus cinétique qui impose une vitesse déterminante à la réaction de transfert, en milieu non tamponné il s'agit d'un phénomène de diffusion pure lorsque la cinétique de protonation est suffisamment rapide. Enfin, l'emploi de vitesses de balayage élevées (temps d'électrolyse τ très courts) en oscillographie permettra de vérifier nos différentes hypothèses. Un essai de calcul des constantes d'équilibre sera tenté.

Pour rester dans un plan général, nous conviendrons d'appeler :

C	cétone α, β -éthylénique
CH $\cdot$	forme radical de la cétone éthylénique réduite (réduction à un électron avec fixation d'un proton).
CH - CH	produit résultant de la duplication du radical CH.
CH $_2$	cétone α, β -éthylénique réduite (réduction à deux électrons avec fixation de deux protons).
CH $^+$	Ion carbonium formé par la cétone α, β -éthylénique mono- protonée.
C $^{\ominus}$	carbanion ou ion énolate résultant de la fixation d'un électron par la cétone α, β -éthylénique.
D $_C$	coefficient de diffusion de la cétone éthylénique.
D $_H$	coefficient de diffusion du proton au voisinage de l'élec- trode ($9,34 \cdot 10^{-5}$ cm ^{2} /s) (16).

A) VAGUE PREPONDERANTE EN MILIEU ACIDE

Nous avons vu que le premier stade de la réduction est la protonation de la cétone dans la zone de diffusion à proximité de l'électrode (1), suivie de la fixation d'un électron (2)



Ces deux réactions successives réversibles correspondent à l'équilibre global :



qui conduit à la formation du radical CH $\cdot$ dont on peut envisager ultérieurement la duplication.



Les produits de duplication ont été isolés expérimentalement dans le cas de diverses cétones α,β -éthyléniques (9, 80). Si l'on excepte le cas de la méthylvinylcétone pour laquelle un dérivé mercurique est obtenu (38), la formation d' Σ dicétone semble nettement favorisée.

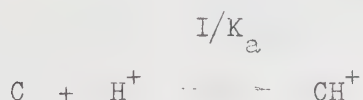
Cependant une remarque s'impose en ce qui concerne la réaction de dimérisation (4). Nous supposerons la cinétique de duplication assez lente pour n'avoir qu'une influence très faible sur les potentiels de demi-vague, tout au moins en ce qui concerne les cétones éthyléniques aliphatiques. Pour celle-ci, les $E_{1/2}$ en milieu acide sont indépendants de la concentration. Une étude parallèle, menée en milieu anhydre en présence de phénol, semblerait montrer que le radical $CH^{\cdot}$ formé est assez stable, et qu'il conduit sous cette forme à un second stade de réduction. La vague correspondant à la réduction du dimère (ici une Σ dicétone) est obtenue avec une surface moyenne de goutte très petite ou pour des concentrations plus élevées. En tout cas, le courant limite de cette vague n'est jamais très important (chapitre IV).

En ce qui concerne les cétones aromatiques (acetophénone et benzalacétone), il est probable que l'existence de la dimérisation dans la couche de diffusion n'est pas négligeable (19). En milieu anhydre (également en présence de phénol), pour certaines cétones éthyléniques aromatiques, et particulièrement la benzalacétone, nous avons pu montrer que la dimérisation est assez rapide. La vague correspondant au dimère (une Σ dicétone également) est cette fois très nettement prépondérante (chapitre V).

L'analyse théorique qui va suivre ne peut donc s'appliquer en principe qu'aux cétones aliphatiques pour lesquelles nous croyons légitime de négliger la réaction de dimérisation au voisinage immédiat de l'électrode.

En milieu bien tamponné, deux cas principaux peuvent se présenter :

- la réaction de protonation



est rapide comparée à la vitesse de diffusion ; l'équilibre est partout réalisé (en particulier à la surface de l'électrode) et dans ces conditions, si $\text{pH} \gg \text{pK}_a$, il est possible de montrer que

$$E_{1/2} = E_n + 2,3 \frac{RT}{nF} \text{pK}_a - 2,3 \frac{RT}{nF} \text{pH} \quad (\text{I})$$

E_n : potentiel normal du couple $\text{CH}^+/\text{CH}^\cdot$
à l'électrode

soit encore :

$$E_{1/2} = E_o - 2,3 \frac{RT}{nF} \text{pH} \quad (\text{II})$$

Ainsi, le potentiel de demi-vague est toujours une fonction linéaire du pH, quel qu'il soit. La cinétique de protonation peut donc être considérée jusqu'à pH 4 comme assez rapide : expérimentalement en effet, une droite d'équation

$$E_{1/2} = E_o - 0,059 \text{ pH}$$

est observée à pH très acide.

- La réaction de protonation, du fait de la faible concentration en protons ($\text{pH} > 4$) peut devenir lente et ainsi imposer sa cinétique à la réaction électrochimique globale (3). Dans le cas précis du milieu parfaitement tamponné, le potentiel de demi-vague peut être donné par l'expression :

$$E_{1/2} = E_n + 2,3 \frac{RT}{nF} \text{pK}_a - 2,3 \frac{RT}{nF} \text{pH} - 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{i_{I1}}{i_{d1}} \quad (\text{III})$$

avec i_{d1} : courant limite de diffusion
à $\text{pH} < 4$

i_{11} : courant limite à $\text{pH} > 4$

soit encore :

$$E_{1/2} = E_o - 2,3 \frac{RT}{nF} \text{pH} + 2,3 \frac{RT}{nF} \log \frac{i_{d1}}{i_{11}} \quad (\text{IV})$$

Le rapport i_{dl}/i_{l1} peut être directement calculé à partir de la courbe I (Fig. I (2), p.45). La variation théorique $E_{1/2} = F(\text{pH})$, déterminée à partir de la relation IV coïncide parfaitement avec la courbe expérimentale (courbe BC, Fig. I (3), p. 46).

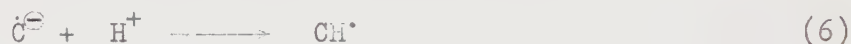
Ainsi, le potentiel E_0 apparaît comme une fonction de la basicité de la cétone éthylénique, en supposant d'abord que l'énergie libre de transfert électronique est la même, quelle que soit la cétone étudiée ; dans ce cas, la réaction de dimérisation devra être assez lente pour que soit négligée son énergie libre d'activation dans l'expression du potentiel E_0 .

B) VAGUE PREPONDERANTE EN MILIEU BASIQUE

A plus faible concentration en protons, l'électron se fixe en premier lieu sur la molécule :



et le carbanion formé peut soit capter un proton libre :



soit réagir sur l'eau directement (108) selon la réaction, à pH plus basique :



Ce qui se traduit, dans le second cas, par la réaction globale :



Le radical $CH^\cdot$ peut, si le potentiel est suffisamment négatif, fixer un deuxième électron et un deuxième proton :



Pour la plupart des cétones aromatiques, les réactions (7) et (8) sont simultanées, puisque le radical $CH^\cdot$ est plus facilement réductible que la cétone C elle-même : on obtient une seule vague à deux électrons à pH 7. Un tel processus est assez classique dans la réduction des composés aromatiques (51).

Le radical $\text{CH}^\bullet$ peut se dimériser, conduisant ainsi, comme en milieu acide, à une α -dicétone avec un bon rendement. La spécificité de la dimérisation peut être considérée comme bonne (voir chapitre III).

Ainsi, le potentiel $E'_{1/2}$ dépend à la fois :

- du potentiel E'_0 normal du couple redox $\text{C}/\text{C}^\bullet$
- de l'énergie des réactions de neutralisation (6) et (6') si celles-ci sont suffisamment rapides. Si la disparition de $\text{C}^\bullet$ est très lente ($(\text{H}^+)_s \longrightarrow 0$), l'énergie de la réaction pourra être négligée dans l'expression du potentiel de demi-vague (cas du milieu anhydre aprotique notamment).

On aura donc, en ne considérant que le seul équilibre (5)

$$E'_{1/2} = E'_0 \quad (V)$$

En fait, la non dépendance du potentiel de demi-onde par rapport au pH est mal vérifiée expérimentalement surtout pour $\text{pH} < 6$ (courbe DE) et $\text{pH} > 9$ (courbe EG), Fig. I (3), p.46 .

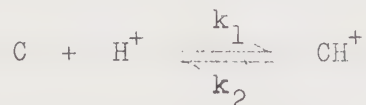
Notamment, à pH très basique, on observe une décroissance linéaire de $E'_{1/2}$ avec le pH (de l'ordre de 20 mV/unité pH). Cette décroissance avait d'ailleurs été déjà notée (dans un domaine de pH plus important) pour certains dérivés carbonyles (10, 75, 78).

Cependant, dans le cas de cétones éthyléniques étudiées, la forme DEFG est particulière et ne peut être présentement expliquée de manière absolument satisfaisante.

C) IMPORTANCE DU POUVOIR TAMPON - INFLUENCE DE LA VITESSE

DE PROTONATION SUR LES COURBES INTENSITE-POTENTIEL

En considérant la réaction de protonation :



continuellement déplacée par la réaction de transfert électronique (2), considérée comme très rapide, nous pouvons écrire :

$$\frac{dCH^+}{dt} = k_1 \cdot (H^+) \left[(C) - (CH^+) \right] - k_2 (CH^+) \quad (VI)$$

Une telle équation ne tient évidemment pas compte du transfert de masse dans la couche de diffusion, et ainsi ne permet pas de rendre compte des phénomènes observés.

La vitesse de formation de la forme protonée $d(CH^+)/dt$ sera déterminante si les vitesses de diffusion des différents produits réagissant ou ayant réagi à l'électrode, sont suffisamment rapides, et si le pH est assez peu acide. Au contraire, si la vitesse de protonation est rapide (pH acide), des vagues de diffusion seront obtenues. L'un et l'autre cas seront étudiés selon le pouvoir tampon du milieu dont l'importance peut être soulignée par la figure 5, p.48 .

a) Milieu non tamponné

Deux vagues sont obtenues dont le rapport des courants limites i_{d1}/i_{d2} varie avec le pH. La variation de la pression de mercure montre qu'en aucun cas ces vagues ne peuvent être considérées comme cinétiques : quel que soit le pH, les rapports $i_{d1}/\sqrt{h}$ et $i_{d2}/\sqrt{h}$ sont rigoureusement constants. La réaction de protonation est donc assez rapide comparée aux vitesses de diffusion (17).

En posant tout d'abord (ce qui est sans doute le cas dans l'intervalle de pH étudié) $\text{pH} \gg \text{pK}_a$, nous pourrions négliger la concentration de la forme protonée CH^+ au sein de la solution (elle est certainement très faible (15)), d'autre part, nous noterons par l'indice 0 les concentrations dans la solution. En admettant que les coefficients de diffusion de C, CH^+ et H^+ sont égaux, on démontre aisément :

$$(\text{C})_0 - (\text{H}^+)_0 \sqrt{\frac{D_H}{D_C}} = (\text{C})_s - (\text{H}^+)_s \sqrt{\frac{D_H}{D_C}} \quad (\text{VII})$$

Puisque la vitesse de protonation est rapide, l'équilibre (I) est partout réalisé, en particulier à l'électrode :

$$\frac{(\text{C})_0 (\text{H}^+)_0}{(\text{CH}^+)_0} = K_a \quad (\text{VIII})$$

entraînant au palier de diffusion où $(\text{CH}^+)_0 = 0$

$$(\text{C})_0 (\text{H}^+)_0 = 0 \quad (\text{IX})$$

Nous pouvons donc écrire :

$$(\text{C})_0 \left[(\text{C})_0 - (\text{C})_s + \sqrt{\frac{D_H}{D_C}} (\text{H}^+)_s \right] = 0 \quad (\text{X})$$

L'examen de la relation (X) permet de définir 3 cas distincts selon qu'il y aura excès de protons ou de molécules de cétone à la surface de l'électrode.

1er cas

Si $\sqrt{D_H} (H^+)_s > \sqrt{D_C} (C)_s$, deux solutions peuvent être tirées de la relation X :

$$(C)_o = 0$$

$$(C)_o < 0$$

Seule, la première solution a un sens : elle indique qu'au palier de diffusion, toute la cétone présente à l'électrode est réduite selon le processus de protonation. La concentration de protons est alors en excès.

$$\text{Ainsi } i_{dl} = q \cdot D_C^{1/2} \cdot (C)_s \quad (XI)$$

2ème cas

Si $\sqrt{D_H} (H^+)_s = \sqrt{D_C} (C)_s$, il vient d'après les équations IX et X :

$$(C)_o = (H^+)_o = 0$$

Au palier de diffusion, tous les protons et les molécules de cétone ont disparu à la surface de l'électrode. Le courant de diffusion est donc :

$$i_{dl} = q \cdot (H^+)_s \cdot D_H^{1/2} = q \cdot (C)_s \cdot D_C^{1/2} \quad (XII)$$

Compte tenu des valeurs des coefficients de diffusion des cétones trouvées précédemment, il est possible de calculer le pH de la solution correspondant à l'équation XII. Le tableau ci-dessous nous fait comparer le pH théorique et le pH expérimental pour $(C)_s = 4.10^{-3}M$. La vérification de la relation XII apparaît être assez bonne.

Cétone ($(C)_S = 4.10^{-3}$ M/l)	pH théorique	pH expérimental
Oxyde de Mésityle	3,00	2,8
Ethylidène-acétone	2,95	2,7
Méthyl-vinyl-cétone	2,93	2,6
Acétophénone	2,93	2,8
Isophorone	2,97	2,7
Benzalacétone	2,97	2,7

3ème cas

Si $\sqrt{D_H} (H^+)_S < \sqrt{D_C} (C)_S$, il vient :

$$(H^+)_C = 0$$

Il subsiste donc à l'électrode au sommet du palier un excès de cétone non réduite selon le processus (3) et dont la concentration peut être donnée par la relation :

$$(C)_C = (C)_S - \sqrt{\frac{D_H}{D_C}} (H^+)_S \quad (XIII)$$

Le courant limite de diffusion peut alors s'écrire :

$$i_{dl} = q \cdot D_C^{1/2} \cdot [(C)_S - (C)_C] \quad (XIV)$$

soit encore :

$$i_{dl} = q \cdot D_H^{1/2} \cdot (H^+)_S \quad (XV)$$

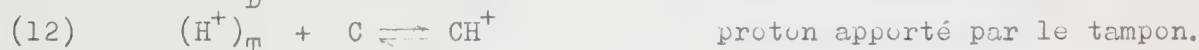
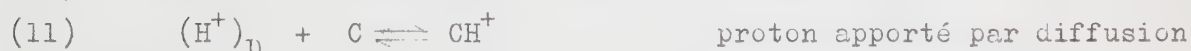
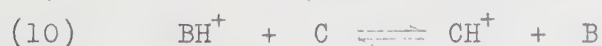
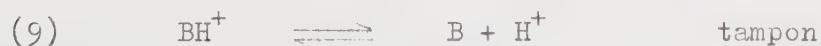
Pour l'oxyde de mésityle, nous avons pu, grâce à la relation (XV), tracer la courbe théorique $i_{dl} = \tilde{O}(pH)$, Fig. I (2), p.45. Celle-ci correspond parfaitement à la courbe expérimentale (3) à environ 1/10ème d'unité pH près. Nous vérifions d'autre part que i_{dl} est indépendant de la concentration en cétone (Fig. I (5), p.48).

Afin de ne pas tenir compte de la réaction de dimérisation (4), à la surface de l'électrode, nous avons raisonné sur des concentrations de C, CH^+ et H^+ qui ne dépendent pas de la duplication radicalaire, c'est à-dire au palier de diffusion de la vague : ceci n'est pas vrai ailleurs, en particulier au niveau du potentiel de demi-vague.

b) Milieu mal tamponné

La concentration en tampon est environ 10 fois celle de la substance électroréductible (voir partie expérimentale). L'expérience nous a montré que, dans ces conditions, le milieu réactionnel à l'électrode peut être considéré comme insuffisamment tamponné.

On observe dans ce cas un déplacement des courbes $i_{dl} = f(pH)$ vers des pH plus basiques qu'en milieu non tamponné. Les courants i_{dl} et i_{d2} sont toujours de véritables courants de diffusion, dépendant normalement de la racine carrée de la pression de mercure. Cependant, pour $i_{dl} < i_{d2}$, le rapport $i_{dl}/\sqrt{h}$ croît assez faiblement avec h (15 % quand H varie de 20 cm à 60 cm pour l'oxyde de mésityle à pH6.) Dans ce cas, nous pensons être encore en présence d'un phénomène uniquement régi par la diffusion. En schématisant, nous pouvons écrire dans la couche de réaction, si le milieu est insuffisamment tamponné :



La consommation de proton a l'électrode impose, en milieu mal tamponné, la diffusion de BH^+ , de B et H^+ . La simultanéité des réactions (11) et (12) peut permettre d'expliquer le comportement de $i_{dl}/\sqrt{h}$ avec h.

Ainsi, les courbes $i_{dl} = f(pH)$ dépendent avant tout du pouvoir tampon. L'absence de cinétique montre clairement que le "pK apparent", dans ce cas, est une fonction du coefficient de diffusion de la cétone C, ou tout au moins de son acide conjugué. Les valeurs des pK_{ap} seront comparées avec celles des coefficients de diffusion correspondants.

:	Cétone : $(C)_s = 4.10^{-3} M$	:	pK_{ap}	:
:		:		:
:	Méthyl-vinyl-cétone	:	+ 4,65	:
:	Ethylidène-acétone	:	+ 5,1	:
:	Oxyde de mésityle	:	+ 5,2	:
:	Isophorone	:	+ 5,0	:
:	Acétophénone	:	+ 4,75	:
:	Benzalacétone (M)	:	+ 5,1	:
:		:		:

(M) valeur trouvée par extrapolation, la décroissance $i_{dl} = f(pH)$ n'est plus visible si $pH > 5$.

Le courant limite de l'onde polarographique dépend de la concentration du corps électroréductible. Il peut s'écrire :

$$i_{dl} = q \cdot D_C^{1/2} \cdot (CH^*)_0 \quad (XVI)$$

En introduisant la constante apparente K_{ap} de l'équilibre (3) (on considérera que $(H^*)_0$ est constant en première approximation),

$$K_{ap} = \frac{(C)_o \cdot (H^+)_o}{(CH^*)_c} \quad (XVII)$$

(au palier de diffusion)

il vient :

$$i_{dl} = q \cdot D_C^{1/2} \cdot (C)_o \cdot (H^+)_o \cdot \frac{1}{K_{ap}} \quad (XVIII)$$

La relation XVIII peut être comparée à la relation XV relative au milieu non tamponné, ce qui permet d'établir que l'écart ΔpH entre les courbes $i_{dl} = f(pH)$ en milieu non tamponné et en milieu mal tamponné, est, pour un pK_{ap} défini, une fonction de la fraction $(C)_o$ de cétone non réduite au palier de diffusion selon l'équilibre (3).

$$\Delta pH = \frac{1}{2} \log \frac{D_C}{D_H} + pK_{ap} + \log (C)_o \quad (XIX)$$

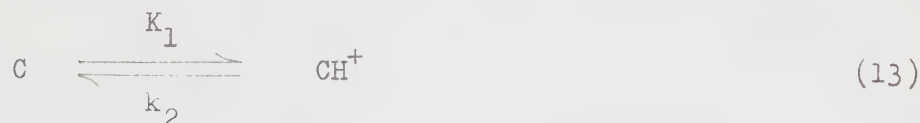
Les courbes 2 et 3 ne peuvent donc pas être considérées comme parallèles (Fig. 2, p. 45).

c) Milieu bien tamponné

La présence d'un milieu tamponné, grâce à une concentration en tampon 100 fois supérieure à celle du composé électroréductible, conduit à écrire :

$$(H^+)_s = (H^+)_o = Cste$$

Ici, la réaction de protonation (I) peut être assimilée à une réaction pseudomonomoléculaire :



$$\text{avec } K_1 = k_1 \cdot (H^+)_s$$

La décroissance $i_{d1} = f(\text{pH})$ est observée, mais à des pH encore moins acides. Les pK apparents seront encore plus importants que dans le cas précédent (1/2 à 2 unités pH). La conséquence immédiate de ce déplacement est qu'il devient impossible d'observer la décroissance de la vague 1 dans le cas des cétones aromatiques et la méthyl-vinyl-cétone pour lesquelles le second stade de réduction à 1 F apparaît à des potentiels peu négatifs. Notons qu'en milieu hydro-alcoolique, la décroissance de i_{d1} devient plus visible quand la teneur en alcool du milieu augmente ; ce résultat rejoint celui donné par LAVIRON et LUCY (75).

Les courbes $i_{d1} = f(\text{pH})$ ne sont donc obtenues que pour les cétones éthyléniques aliphatiques qui ne conduisent à un second stade de réduction à 1F qu'à des potentiels très négatifs (de l'ordre de -2,2 à -2,3 V en présence de tampon à base de sels d'ammonium quaternaires).

La variation de la hauteur de la colonne de mercure permet de faire les constatations suivantes :

- si $i_1 > i_{d2}$, nous n'observons pas de caractère cinétique marqué : le rapport $i_1/\sqrt{h}$ reste constant quelque soit h.
- si $i_1 < i_{d2}$, l'expérience montre que nous sommes en présence d'un phénomène cinétique pur : i_1 demeure constant quand h varie.

Ainsi, la décroissance simultanée de deux grandeurs quand augmente le pH :

- la constante de vitesse $K_1 = k_1 (H^+)_s$
- la constante d'équilibre $K = (H^+)_s/K_a$

fait donc passer rapidement le point représentatif du système de l'état de "diffusion" ($\text{pH} \leq 4$) à l'état de "cinétique pure" ($\text{pH} \geq 6$). La zone intermédiaire est qualifiée de cinétique. Elle rend compte du passage progressif d'un état limite à un autre état limite (Diagramme des zones cinétiques établies par SAVEANT (103)). Ainsi, la théorie des courants cinétiques s'applique-t-elle pour la vague 1, en milieu peu acide bien tamponné.

Précisément, d'après BRIDCKA, HANUS et KOUTECKY (94), nous pouvons écrire dans le cas d'un équilibre monomoléculaire :

$$\frac{i_1}{i_{d2}} = 0,81 (H^+)_s \frac{k_1}{k_2} \sqrt{k_2 t} \quad (XX)$$

soit encore :

$$\log \frac{i_1}{i_{d2}} = - pH + \quad \quad \quad (XXI)$$

Expérimentalement, la pente des droites $\log (i_1/i_{d2}) = f(pH)$, reste égale à - 1 avec une bonne précision pour l'oxyde de mésityle, l'isophorone et l'éthylidène-acétone (Fig. I (7), p.50). Par contre, on vérifie qu'en milieu insuffisamment tamponné, la relation XXI est inapplicable.

Ainsi, le pK apparent dépend a la fois de la constante de vitesse k_2 et du pK_a . Cependant, l'expérience montre qu'il dépend également (d'ailleurs faiblement) des coefficients de diffusion et de la concentration des cétones éthyléniques. Pour $i_1 = i_{d2}$, la théorie des courants cinétiques précédemment rapportée n'est donc qu'approchée. Il se peut que le point représentatif du système ne soit plus dans la zone "purement cinétique" mais dans la zone "cinétique" correspondant à une moins bonne vérification de la relation (XX).

:	:	:	:
:	Cétone C = 4.10^{-3} M	:	pK (ap)
:	:	:	:
:	Oxyde de mésityle	:	5,65
:	Ethylidène acétone	:	5,60
:	Isophorone	:	6,15
:	Méthylvinyl cétone	:	> 6
:	Acétophénone	:	> 6
:	:	:	:

D) EMPLOI DE METHODES TRANSITOIRES RAPIDES DANS L'ETUDE

DU ROLE DU PROTON

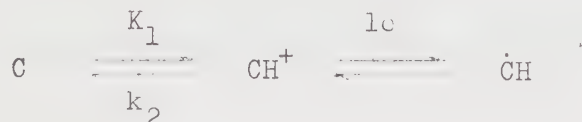
L'étude cinétique effectuée grâce à l'oscillographie (courbes I/V) a pu préciser que la vitesse de fixation préliminaire du proton sur la cétone éthylénique est déterminante dans la réduction à pH acide. L'emploi de cette technique vient compléter les résultats acquis avec la polarographie classique.

La réduction polarographique, menée à bien, grâce à la chronoampérométrie à variation linéaire de potentiel (appelée couramment oscillographie), permet de retrouver les résultats déjà obtenus en polarographie classique, si la vitesse de variation de potentiel n'est pas trop rapide ($v \ll 0,25$ volt/s.), Fig. I (8), p.51.

Cependant, l'apparition de pics de capacité, traités très en détail par certains auteurs (5, 11, 26) et tout particulièrement par LOVELAND et ELVING (22, 23, 24, 25) dans le cas des alcools et des cétones, n'est pas négligeable et peut gêner l'observation des phénomènes de réduction, surtout à des vitesses de variation de potentiel élevées.

L'emploi de méthylcellulose ou de gélatine peut éliminer ces pics, mais donne un caractère irréversible aux pics de réduction.

Considérons le milieu comme parfaitement tamponné et reprenons le schéma de la réaction du premier ordre de protonation.



avec : $K_1 = k_1 \cdot (H^+)$

$\frac{k_2}{k_1} = K_a$: constante de dissociation à l'électrode de l'acide conjugué CH^+

$\frac{K_1}{k_2} = K$: constante vraie de l'équilibre de protonation.

Si l'on admet que la vitesse de réduction de la forme protonée est très rapide, la vitesse de formation de la forme protonée $\frac{dCH^+}{dt}$ apparaît être la vitesse déterminante si la vitesse de variation de potentiel v est suffisamment grande. Le temps total de la réaction τ , est imposé pratiquement par v .

$$\tau = \frac{E_i - E_p}{v}$$

E_i : potentiel du seuil de réduction

E_p : potentiel de pic.

Expérimentalement, la loi classique :

$$i_{pl} = K_o \sqrt{v}$$

n'est vérifiée que pour des pH très acides, ou des vitesses de variation de potentiel v très faibles (Fig. I (9), p.52).

a) Analyse théorique du problème

Le problème posé par une réaction antécédente du premier ordre couplée au transfert électronique a justement été étudié par SAVEANT et VIANELLO (83).

A l'exemple de ces auteurs, nous introduisons :

$$\text{le paramètre } \lambda = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{K_1 + k_2}{v} = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{k}{v} \quad (\text{XXIII})$$

$$\text{la fonction } \psi = \frac{j}{nFq \cdot \left[D \cdot c + \left(\frac{nF}{RT} \right) v \right]} \quad (\text{XXIV})$$

avec :
 j : densité de courant
 q : surface de la goutte
 $c = (C)_0 + (CH^+)_0 + (CH^\bullet)_0$ à la surface de la goutte.

On peut montrer que pour $\lambda \rightarrow 0$ et $\lambda \rightarrow \infty$, le courant est de diffusion. En particulier, pour une valeur donnée de k , la valeur λ peut devenir très grande si $v \rightarrow 0$. L'expérience montre bien que les courants i_{p1} sont proportionnels à $\sqrt{v}$, pour $v < 0,5$ V/s. ($pH < 5$). D'autre part, pour des pH très acides, la constante k devient grande, et des phénomènes de diffusion sont aussi observés, quel que soit v ($v < 40$ V/s, limite de l'appareil).

Il est maintenant intéressant de définir dans quelles limites le processus électronique devient cinétique. Pour cela, il conviendra de considérer le rapport :

$$\frac{\psi_p}{\psi_o} \quad \begin{array}{l} \psi_p : \text{valeur de } \psi \text{ au sommet du pic} \\ \text{de réduction.} \\ \psi_o : \text{valeur de } \psi_p \text{ pour un processus} \\ \text{réversible de diffusion.} \end{array}$$

SAVEANT et VIANELLO étudient la valeur du rapport ψ_p/ψ_o en fonction de $\log \lambda$, pour diverses valeurs de $\log K$, avec une précision de 5 %. La limite entre les courants de diffusion $\psi_p = \psi_o$, et les courants cinétiques $\psi_p < \psi_o$ peut être tracée (Fig. 10, p. 54).

b) Discussion

La variation de λ en fonction de K , pour une vitesse de balayage v donnée, peut être tirée de la relation XXXII :

$$\lambda = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{k_2}{v} (K + 1) \quad (\text{XXV})$$

soit en posant

$$\lambda_2 = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{k_2}{v}$$

$$\log \lambda = \log \lambda_2 + \log (1 + K) \quad (\text{XXVI})$$

La fonction ainsi définie est asymptote aux 2 droites suivantes :

$$\text{si } \text{pH} \ll \text{pK}_a, \quad K \gg 1, \quad \log \lambda = \log \lambda_2 + \log K$$

$$\text{si } \text{pH} \gg \text{pK}_a, \quad K \ll 1, \quad \log \lambda = \log \lambda_2$$

La variation $\log \lambda = \bigoplus (\log K)$ est représentée figure I(10) p. 53 par la courbe Σ . On voit que pour des pH croissants ($v = \text{Cste}$), on pénètre dans la zone des courants cinétiques. Inversement, à pH donné et puisque λ_2 est une fonction de v , des temps d'électrolyse de plus en plus courts déplaceront le point représentatif du système de droite à gauche, ce qui traduit le caractère cinétique croissant du pic 1 quand v augmente. Des vitesses de balayage très importantes ($v \rightarrow \infty$) peuvent rendre λ_2 très petit et placer Σ entièrement dans la zone des courants de diffusion, quel que soit le pH, à l'extrême gauche de la figure I(10). Ici, la réaction de protonation est "figée" : seul diffuse et est réduit l'ion carbonium CH^+ . Un oscillographe, disposant de vitesses de balayage v suffisamment élevées, peut donc permettre de trouver expérimentalement le pK_a de l'acide conjugué CH^+ , à condition bien sûr que la perturbation apportée par les pics de capacité ne soit pas trop importante.

c) Résultats expérimentaux

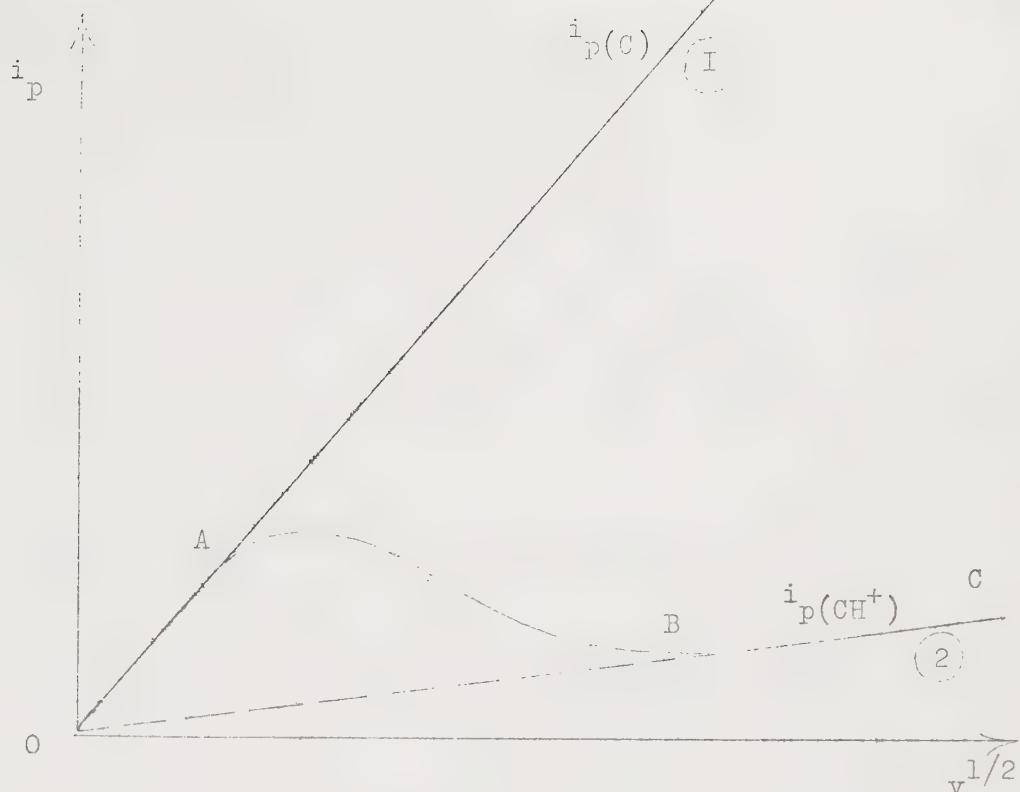
Pour de petites valeurs du paramètre λ , la vitesse de la réaction chimique est si faible comparée à v , que l'on peut négliger toute évolution de l'équilibre durant le temps d'électrolyse (27, 83). Ainsi, dans ce cas précis, le courant de pic est contrôlé seulement par la diffusion de CH^+ , dont on peut connaître la concentration $(\text{CH}^+)_s$. Les constantes K et K_a pourraient être déterminées (une technique analogue a été utilisée dans la détermination expérimentale des constantes d'équilibre (85, 86)).

$$K = \frac{\psi_p}{\psi_o - \psi_p} \quad \text{quand } v \rightarrow \infty$$

soit en négligeant la force ionique I , proche de 1

$$K_a = (\text{H}^+) \cdot \frac{\psi_o - \psi'_p}{\psi_p}$$

ψ_p est une fonction proportionnelle au courant $i_p(\text{CH}^+)$, tandis que ψ_o représente cette même fonction sans effet cinétique. ψ_o est pris proportionnel à $i_p(\text{C})$ à pH très acide. Les variations de i_p pour deux pH, peuvent être les suivantes si v devient suffisamment grand :



Expérimentalement, malheureusement, nous n'obtenons pas avec l'appareil dont nous disposons ($v_{\max} = 40 \text{ V/s}$) des courbes du type 2, c'est-à-dire possédant deux fractions linéaires d'équation :

$$\text{fraction OA} : i_p = K_o \cdot \sqrt{v}$$

$$\text{fraction BC} : i_p = K_o \cdot \frac{K}{1 + K} \cdot \sqrt{v} \simeq K_o \cdot \frac{(H^+)}{K_a} \cdot \sqrt{v}$$

(ici, le rapport des pentes conduit directement à K_a)

Les valeurs de K_a trouvées à partir du rapport $(i_{p(C)} - i_{p(CH^+)})/i_{p(CH^+)}$, entre les points A et B (zone cinétique) ne peuvent donc pas en principe, être considérées comme satisfaisantes (Fig. 9, p. 53). En effet, pour toutes les cétones éthyléniques présentement étudiées, les pK_a trouvés par cette méthode sont tous de l'ordre de +4, ce qui revient à dire que l'acide conjugué de la cétone C est un acide faible.

Ce résultat, aussi douteux soit-il, pourrait paraître en accord avec celui donné par MAIRANOVSKII (78) qui, pour l'acétophénone, donne une constante de vitesse de protonation de l'ordre de 10^{17} litre.mole⁻¹.s⁻¹, donc beaucoup plus forte que celle trouvée en solution ($pK(CH^+) = 6,04$ (15, 84)). Sans aller à l'exemple de cet auteur, jusqu'à penser que l'on est en présence d'une adsorption (cette hypothèse paraît d'ailleurs démentie par l'emploi d'un milieu alcoolique (75)), il est possible d'imaginer la cétone à l'état de dipôle orienté dans le champ électrique de l'électrode :



Ce dipôle, à la fois électrophile et nucléophile, fixe par sa fonction base "énolate" relativement forte, le proton :



La vitesse de transfert de l'électron, dans la réduction, est sans doute grande par rapport à la vitesse de dissociation du carbonium formé. Cela peut signifier qu'il est illusoire dans certains cas de comparer des constantes d'équilibre en solution et à l'électrode.

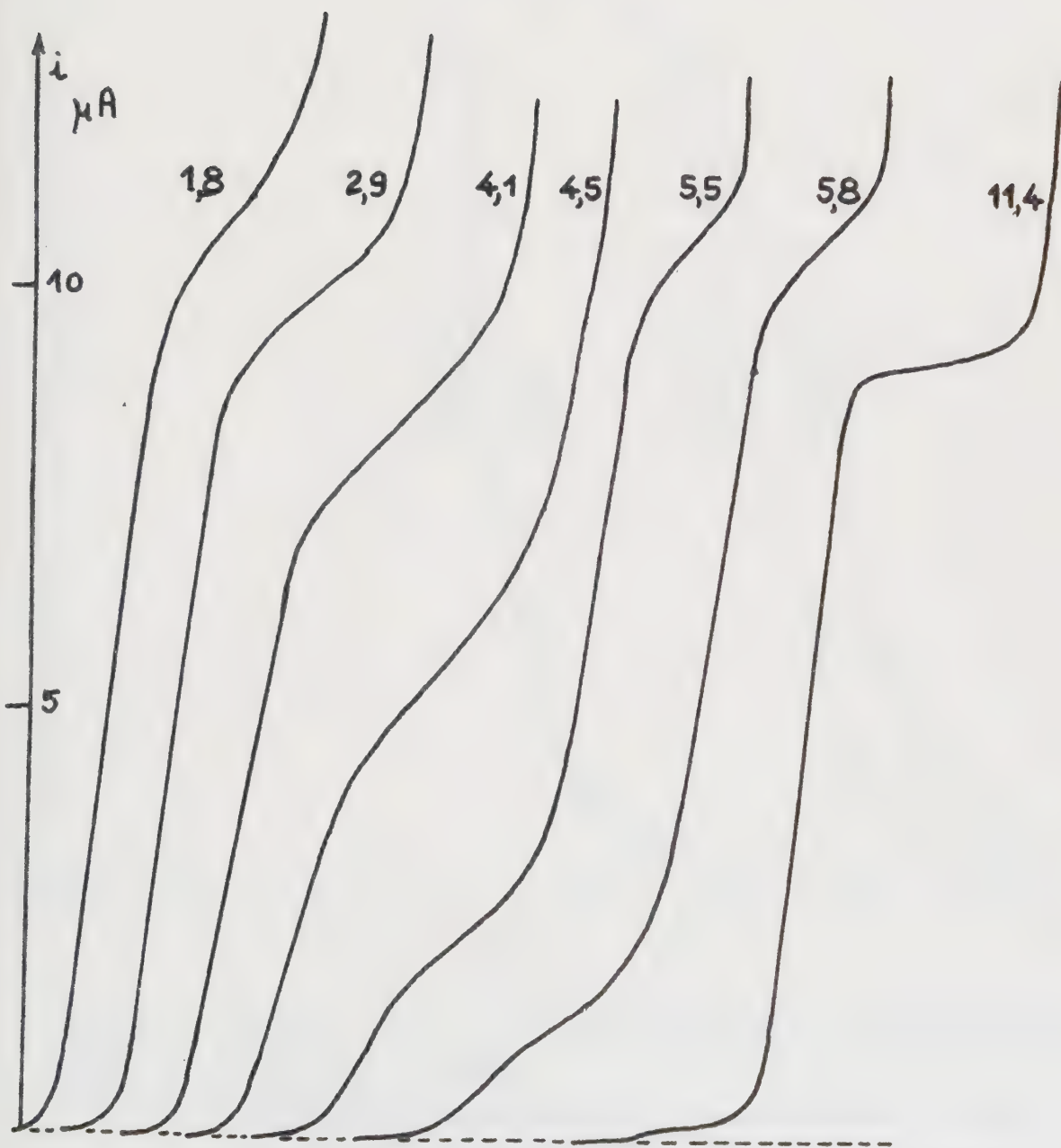
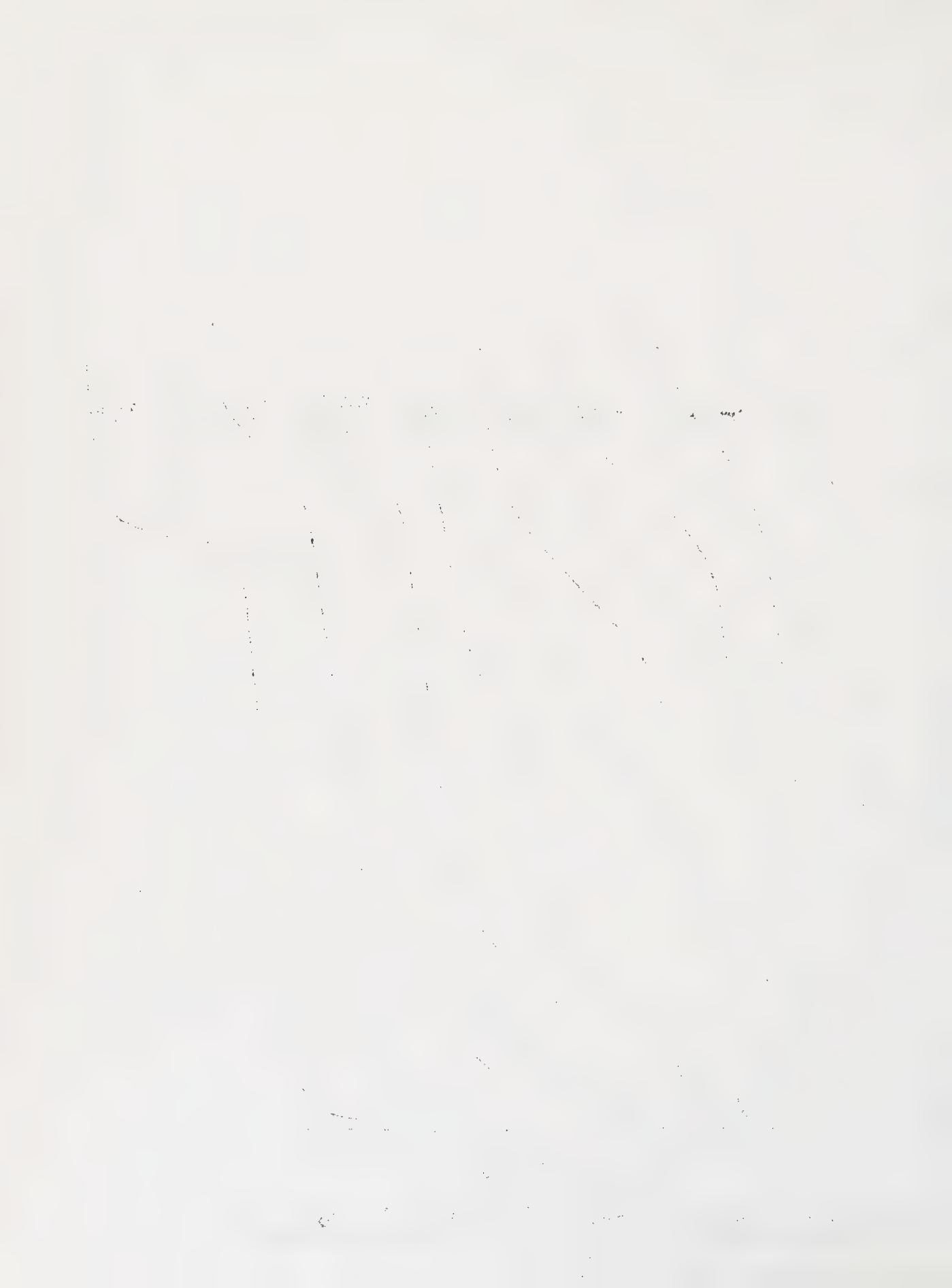


Figure I (1)

Ethylidène-acétone. $C = 4 \cdot 10^{-3} M$. Polarogrammes
obtenus à divers pH.



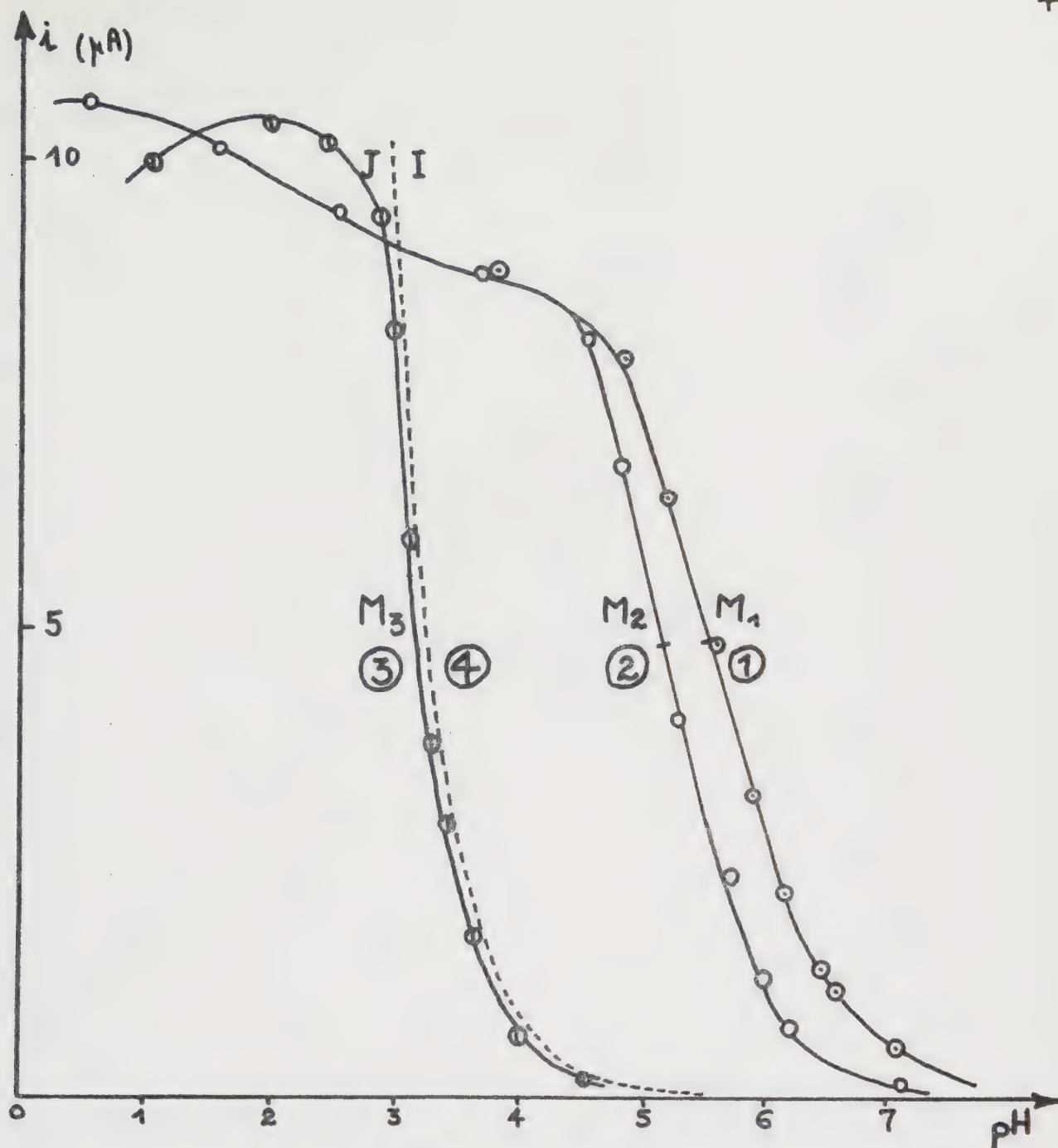


Figure I (2).

Oxyde de mésityle. $(C)_S = 4 \cdot 10^{-3} M$. Variation du courant limite de la vague 1 en fonction du pH :

- 1) courbe expérimentale en milieu bien tamponné.
- 2) courbe expérimentale en milieu mal tamponné.
- 3) courbe expérimentale en milieu non tamponné.
- 4) courbe théorique en milieu non tamponné

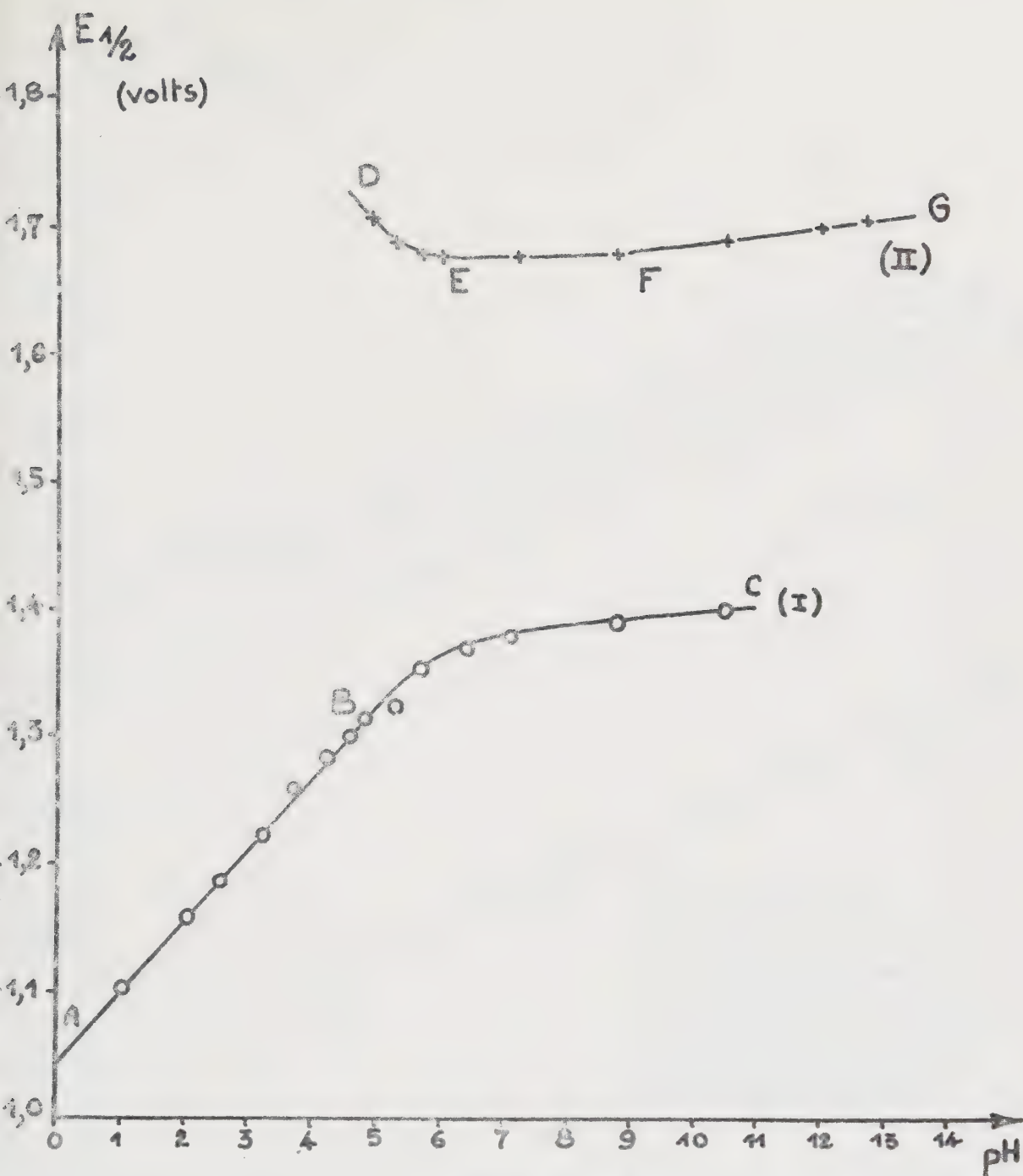


Figure I (3)

Oxyde de mésityle. $(C)_3 = 4 \cdot 10^{-3} M$. Variation du potentiel de demi-vague en fonction du pH :

I) première vague

II) seconde vague

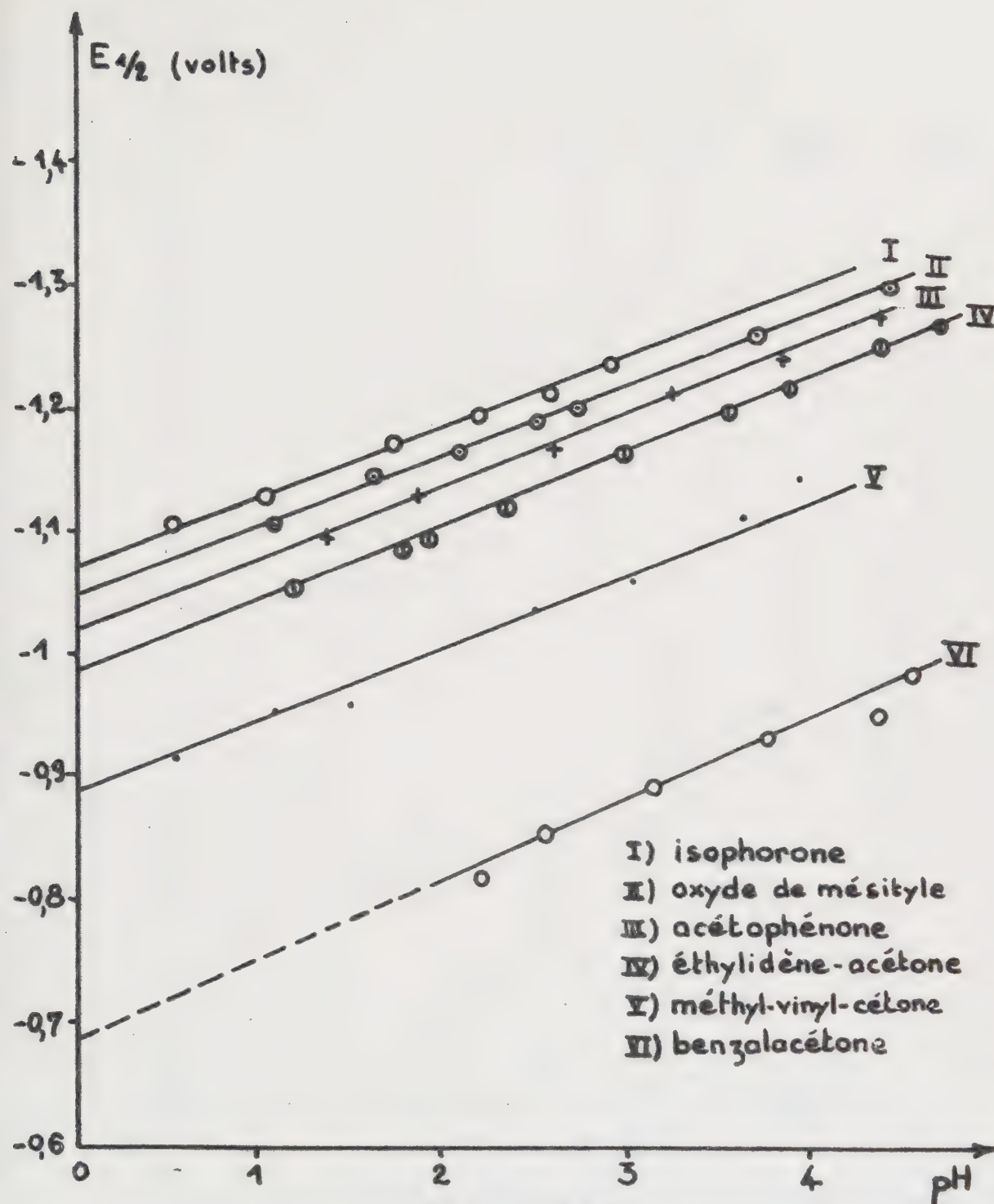


Figure I(4)

pH acide. Variations du potentiel de demi-vague en fonction du pH, pour les cétones étudiées. $(C)_5 = 4 \cdot 10^{-3} M$.

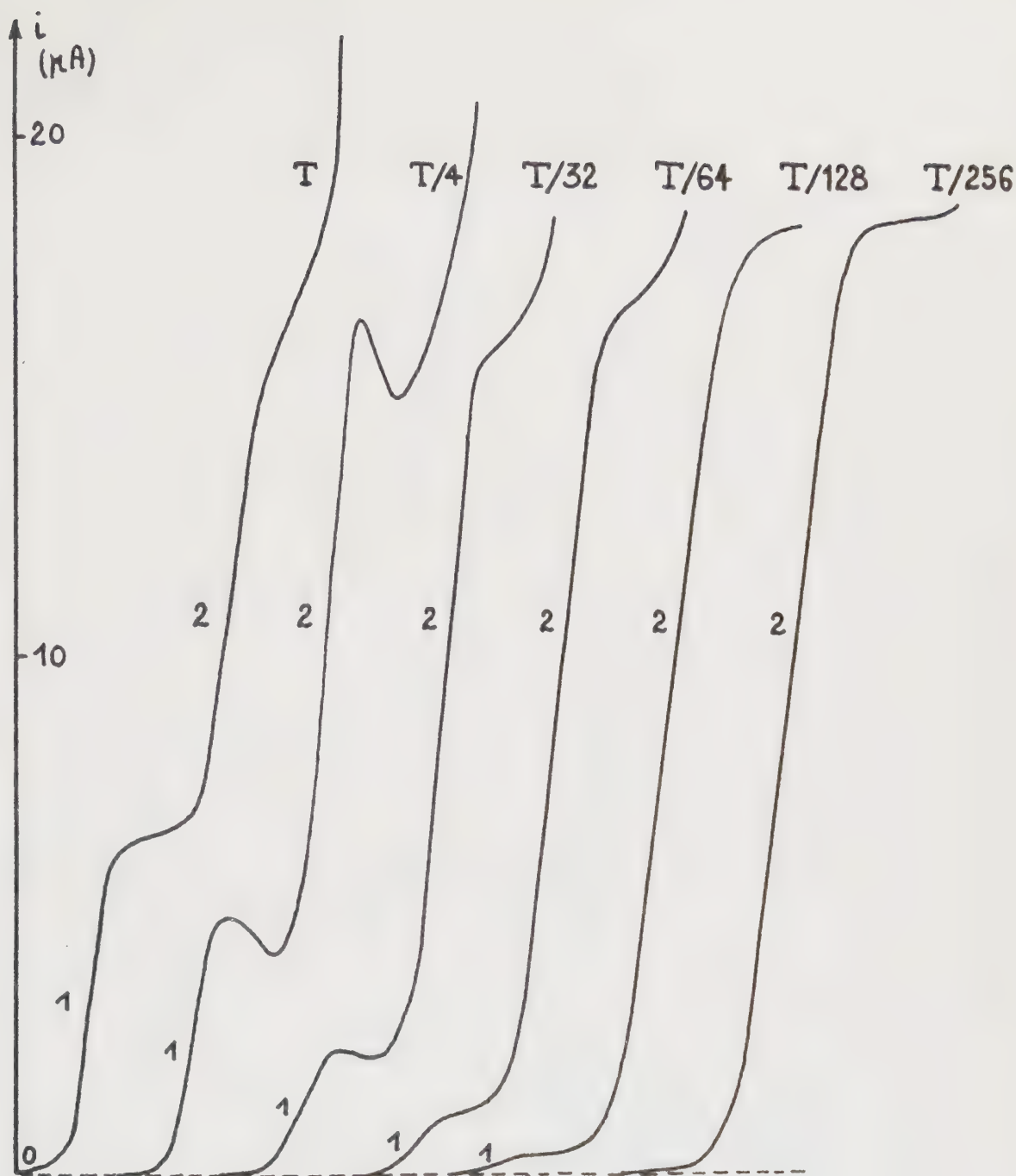


Figure I(5)

Isophorone . pH 6,3 . $(C)_S = 5,6 \cdot 10^{-3} M$. Divers aspects des courbes I/V obtenues pour diverses concentrations en tampon. (T), concentration en tampon correspond à 100 fois $(C)_S$. Au besoin, le pH est maintenu constant à moins de 1/10ème d'unité pH grâce à HCl. dilué.

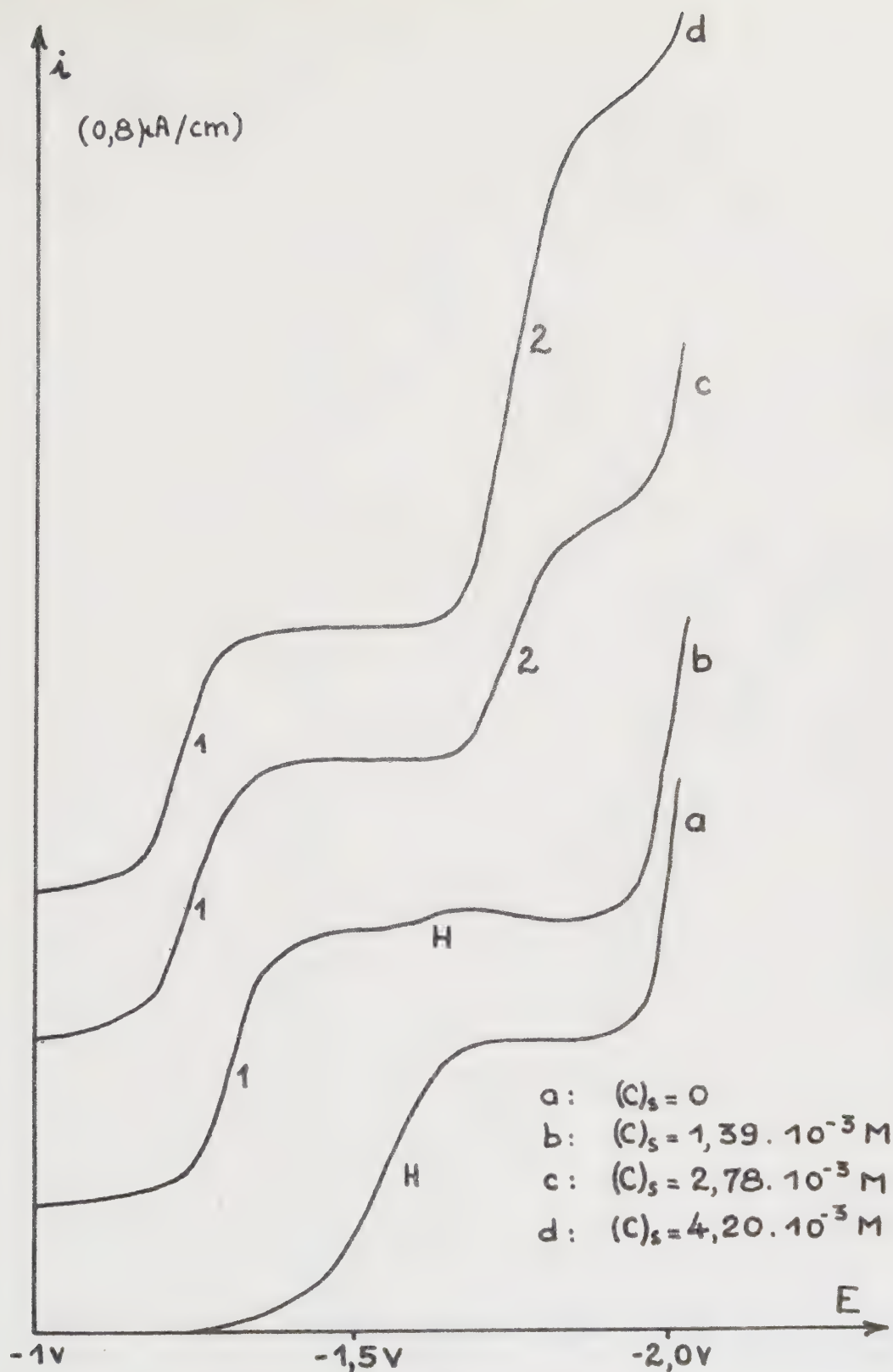


Figure I (6)

Isophorone. pH 3,33 non tamponné. Aspects des courbes I/V pour diverses concentrations. On négligera la variation de pH apportée par adjonction d'isophorone.

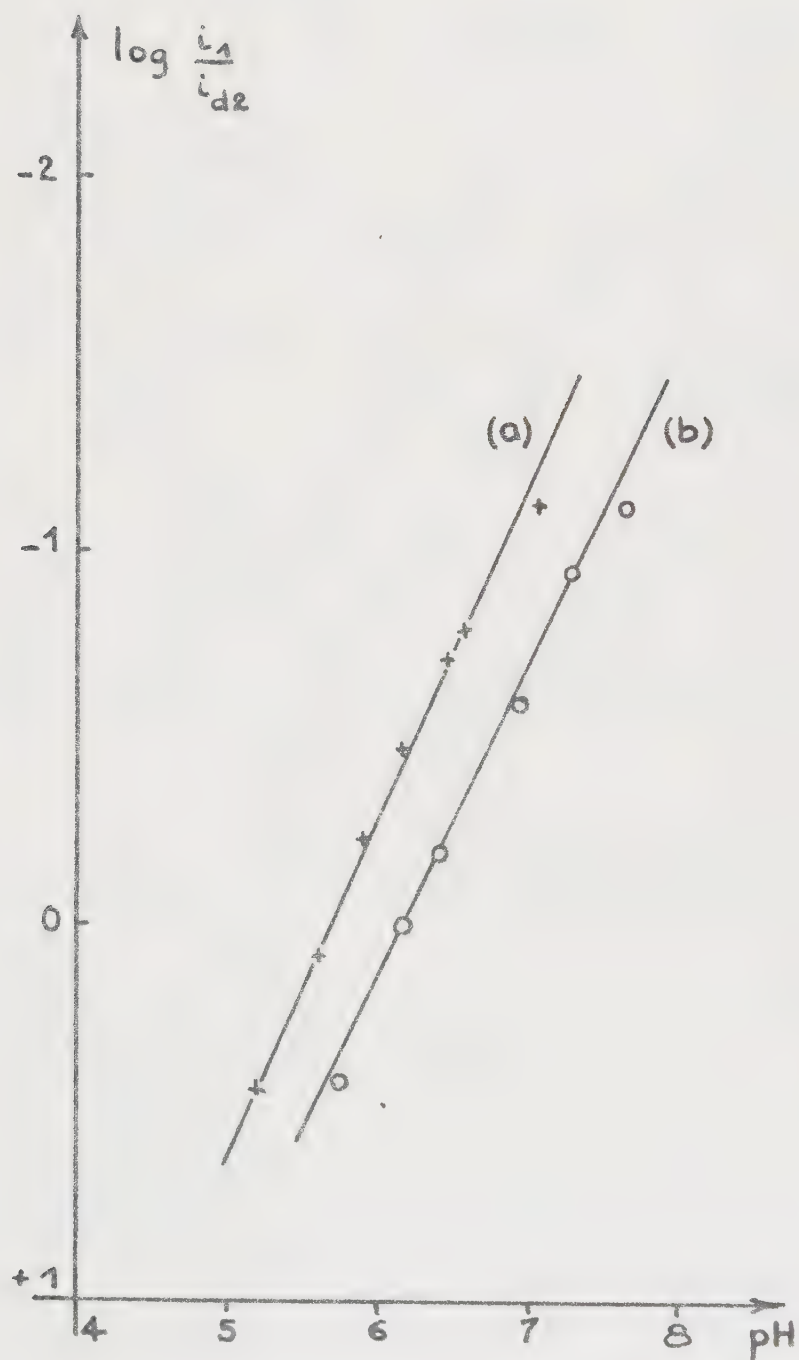


Figure I (7)

Vérification expérimentale de la relation (XX).
 $(C)_s = 4 \cdot 10^{-3} M$. Milieu bien tamponné.

(a) oxyde de mésityle

(b) isophorone

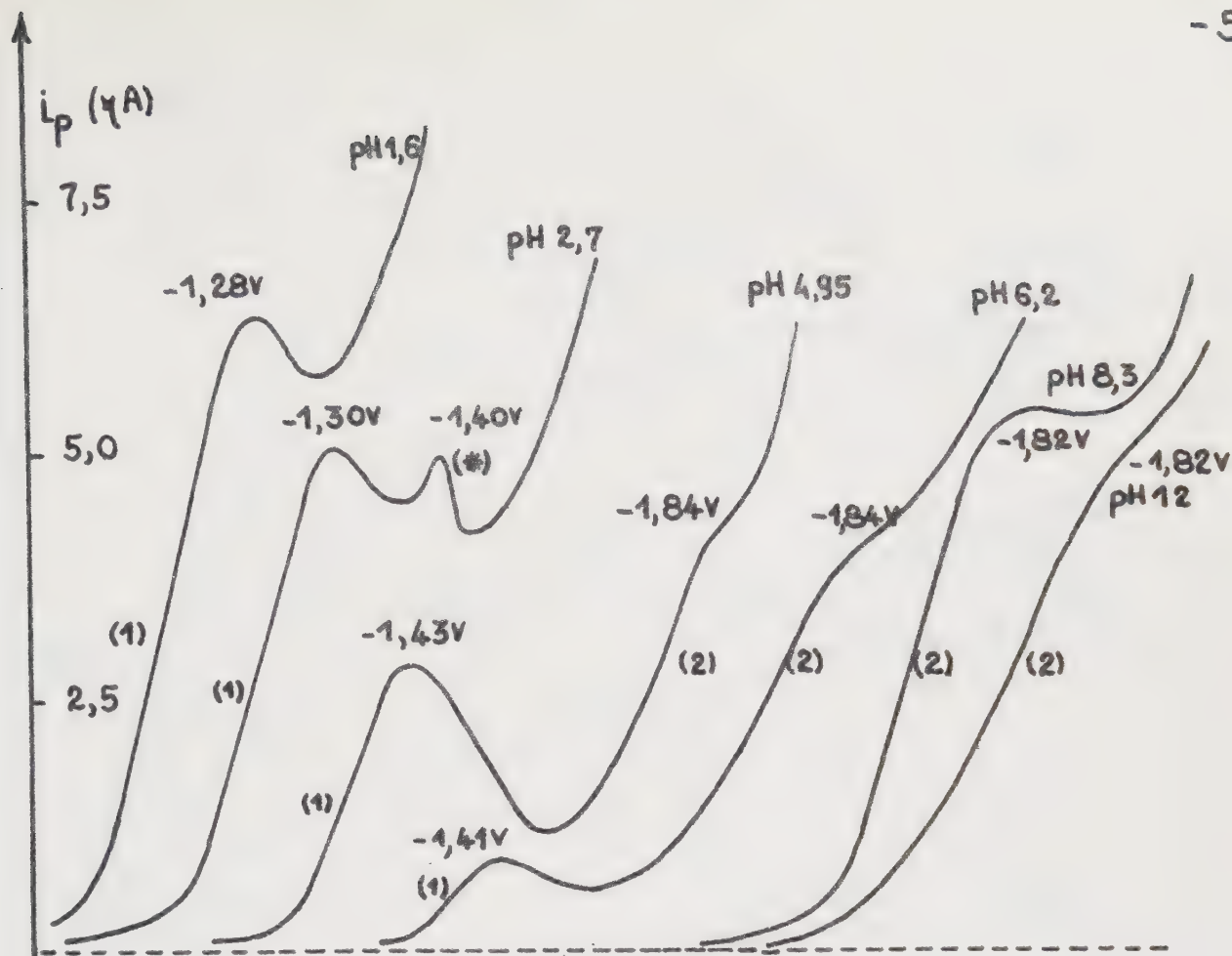


Figure I (8)

oscillopolarogrammes obtenus pour l'oxyde de mésityle à différents pH :

$$(C)_s = 4 \cdot 10^{-3} M.$$

$$\text{temps de délai : } t = 7 s$$

$$v = 0,25 V/s$$

$$m = 0,58 mg/s$$

(*) pic de capacité.

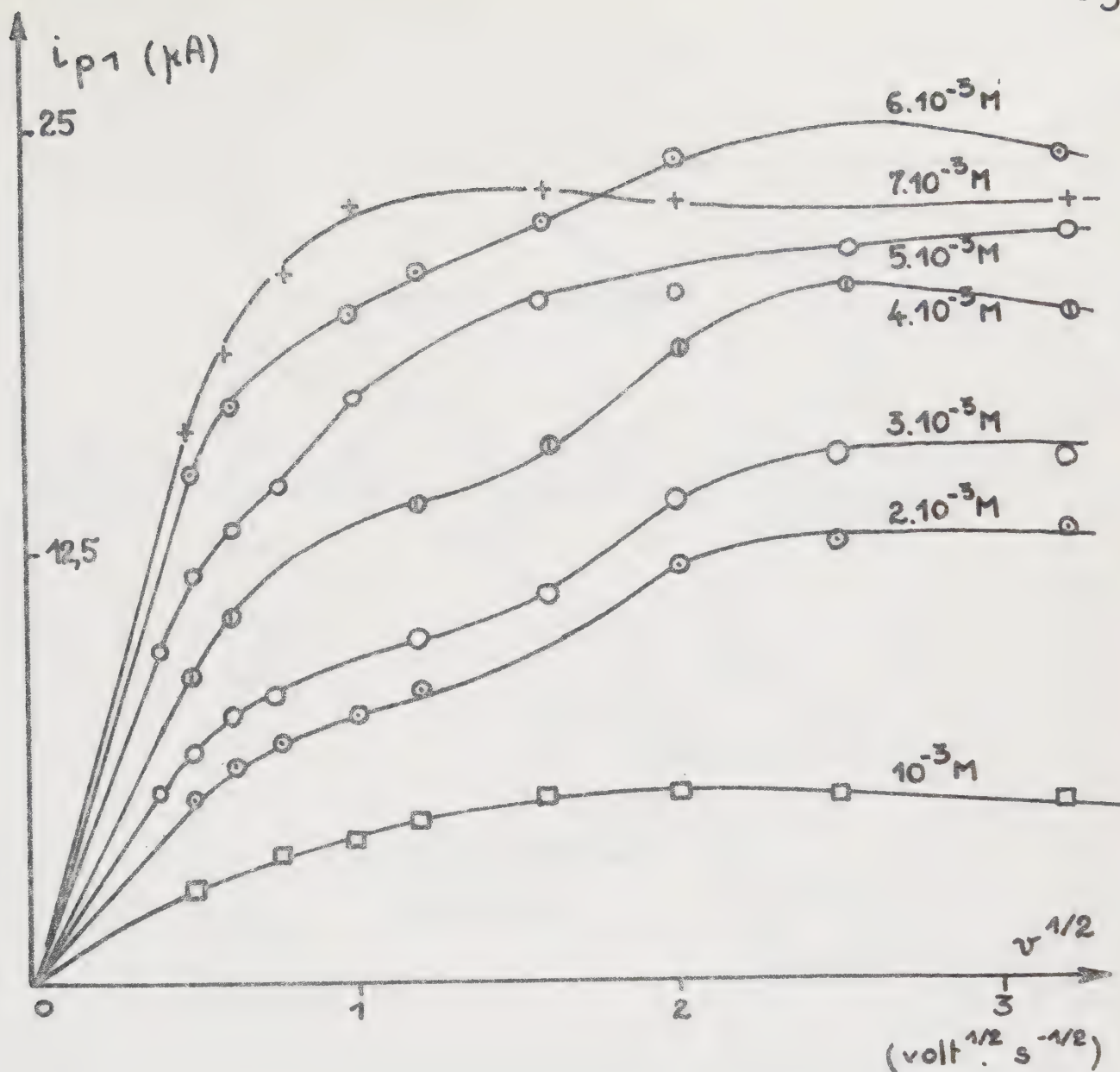


Figure I (9)

Isophorone. $\text{pH} = 4,65$. Courbes $i_{p1} = F(\sqrt{v})$ pour diverses concentrations.

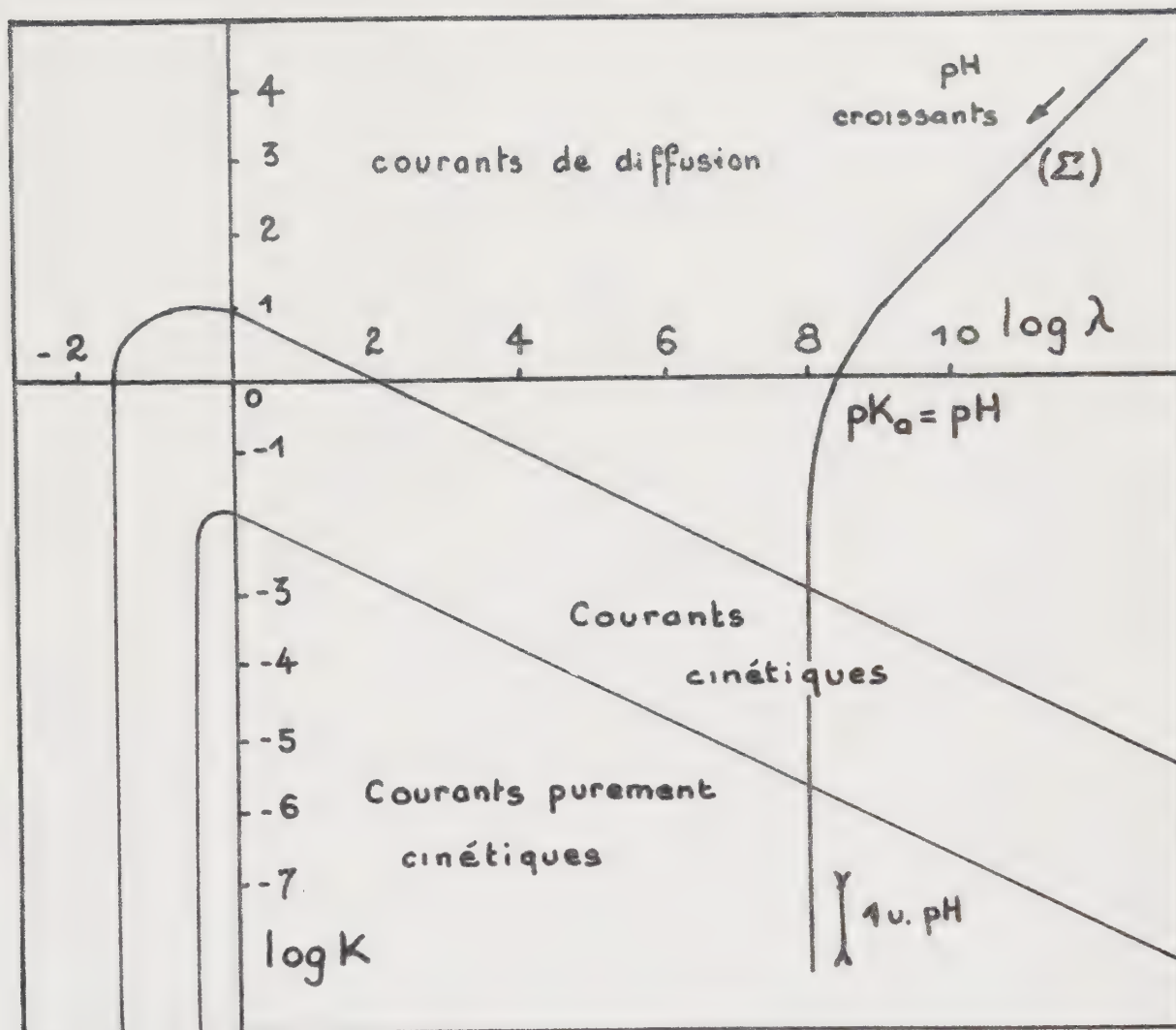
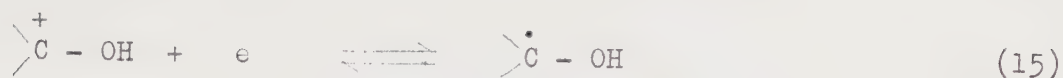
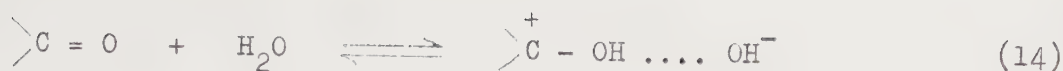
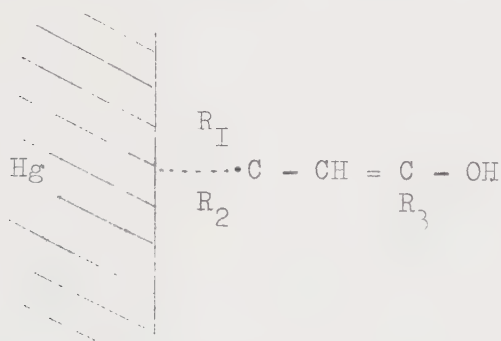


Figure I (10)

Zones de courants cinétiques et de diffusion, d'après Savéant et Vianello (85). Courbe (Σ) pour une valeur de λ_2 donnée (rapport k_2/v fixé).



L'emploi de la chronoampérométrie à variation linéaire de potentiel peut au contraire nous permettre d'affirmer que la duplication radicalaire n'a pas lieu à l'électrode : l'emploi de vitesses de balayage assez élevées a permis de considérer la réaction électrochimique (5) comme réversible (Fig. II (1), p.59). Le radical $\dot{\text{C}}\text{H}$ est donc stable à la surface de l'électrode, et n'y conduit à aucune duplication. On peut expliquer cette stabilité anormale par une adsorption de type chimique à la surface même du mercure ; la formation d'organo-mercureux stables (Chap. III) permet d'appuyer cette hypothèse.



Ce radical ainsi stabilisé se réduit selon les réactions suivantes :

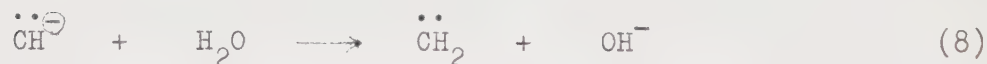
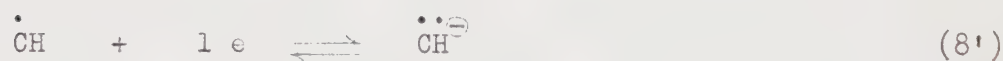
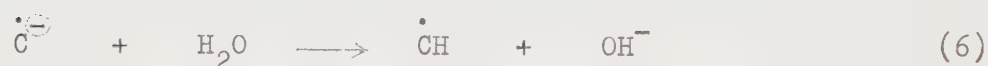


D'ailleurs, la vague (3), bien que traduisant un transfert électronique lent, a un courant limite qui varie en $1/\sqrt{H}$. Elle ne correspond donc pas à un phénomène E.C.E. : c'est bien le radical qui se réduit et non le dimère (voir chapitre IV).

N.B. - La présence du dérivé mercurique dans le cas de la méthyl-vinyl-cétone est visible si l'on examine sa courbe de polarisation ($\text{pH} \approx 7$). Le second stade (1F) se présente sous la forme d'un palier de pente parfaitement verticale et correspond d'après la classification établie par LAVIRON et DEGRAND (73) à la brusque reprise de la réduction à travers le film inhibé constitué par le dérivé mercurique.

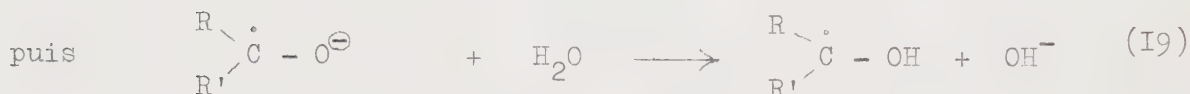
b) Cétones α,β -éthyléniques aromatiques

Dans certains cas, le radical anion $\dot{\text{C}}^{\ominus}$, par réaction avec le solvant (ou avec le métal de l'électrode) peut former un édifice plus facilement réductible que le produit de départ (30, 67). On observera alors un stade de réduction consommant simultanément 2 électrons. Un tel mécanisme électrochimique s'applique au cas des cétones aromatiques :



Nous retrouvons ici l'effet du noyau aromatique qui stabilise le radical. La figure II (2), p.60, montre que ce second stade de réduction à 2F n'est observé que pour des pH relativement peu basiques. En effet, la vague (2 + 3) décroît quand le pH augmente, alors qu'apparaît une autre vague (vague 4) à des potentiels plus négatifs. Nous pouvons remarquer que son courant limite id_4 dépend de plusieurs facteurs: pH, nature et concentration du cation utilisé comme sel de fond, valeur du rapport eau-alcool

Le rôle du cation semble primordial ; ASHWORTH (28) a étudié son importance dans le cas de la réduction polarographique de la benzophénone. D'après cet auteur, le cation métallique influencerait la réaction électrochimique en donnant lieu à la formation de métaux cétyls :



Les radicaux :



se réduiraient à des potentiels différents, selon les vagues (3) et (4).

Nous avons, pour notre part, étudié ce phénomène (29) et une telle interprétation ne nous a pas donné entière satisfaction. Nous préférons envisager une compétition entre deux types de réduction :

Dans le premier type, le premier stade de réduction conduit, en milieu fortement protique, au radical neutre :



Dans le second, la présence à l'électrode d'un radical anion

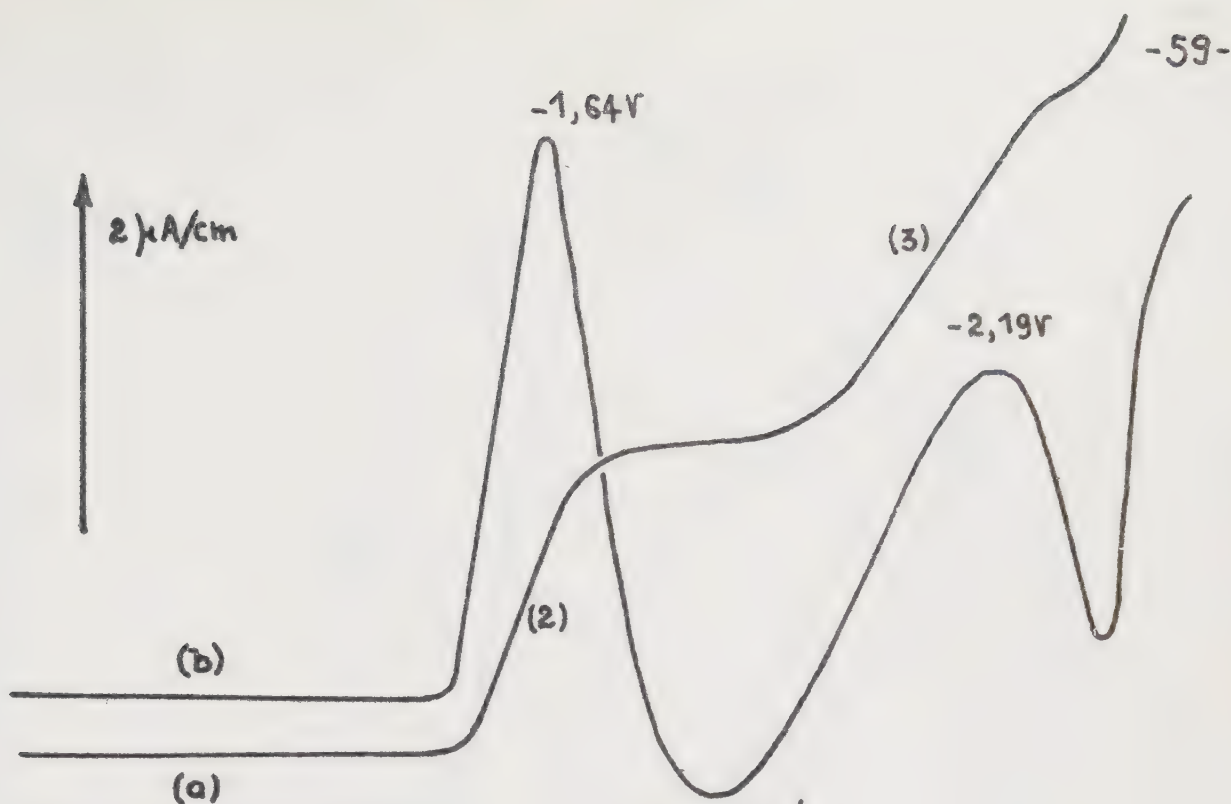


peut être considérée comme certaine si la réaction de neutralisation du carbanion (ou ion énolate) est suffisamment lente :



On doit tenir compte de la cinétique de cette réaction pour laquelle la concentration de l'eau à l'électrode joue un rôle primordial ; la solvation de cations dits "desséchants", ainsi que le pH plus basique peuvent rendre très lente la neutralisation du radical anion. On est donc ramené en milieu aqueux au problème de la réduction des cétones aromatiques en milieu aprotique. Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus pour l'acétophénone dans le diméthylformamide anhydre à diverses concentrations en protons (61), (voir chapitre V).

L'intérêt de ce problème est grand. Nous nous proposons de l'envisager ultérieurement et d'en tirer des conclusions sur la nature de la solvation des anions et cations métalliques en solution aqueuse.



(a) Polarographie classique
courbe directe.

(b) Polarographie classique
courbe dérivée.

(c) Oscillopolarographie
réduction ($v=4\text{V/s}$).

(d) Oscillopolarographie
oxydation ($v=4\text{V/s}$).

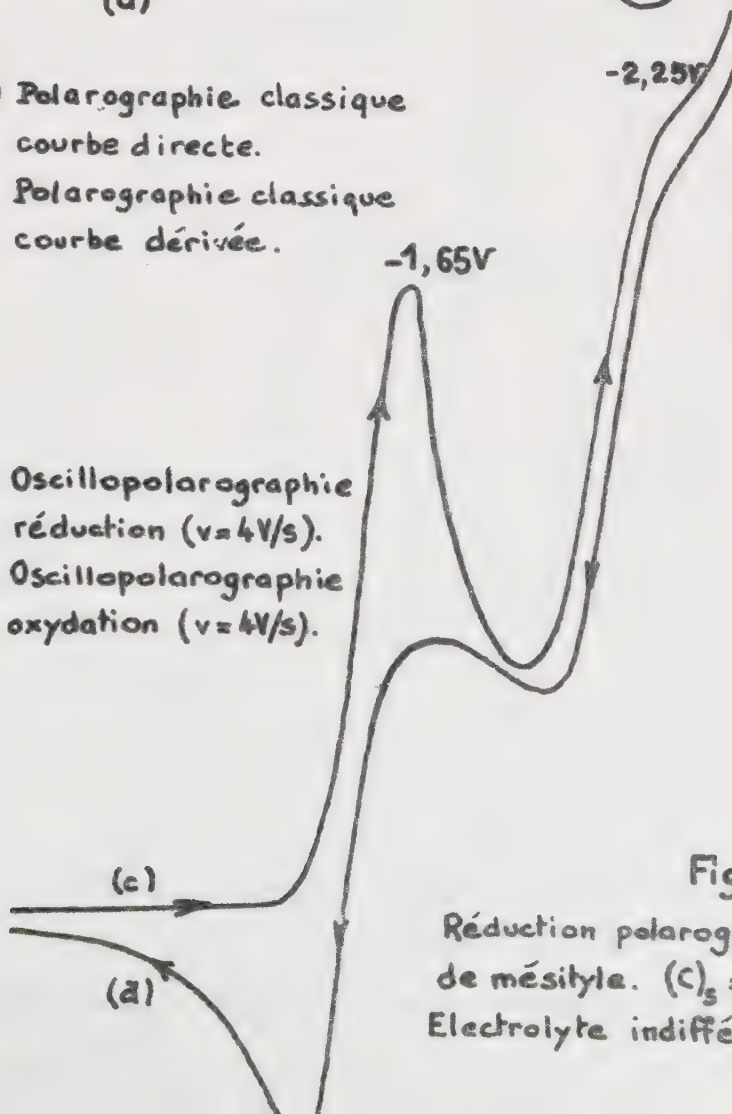


Figure II (1)

Réduction polarographique de l'oxyde
de mésityle. $(C)_s = 4 \cdot 10^{-3}\text{M}$.
Electrolyte indifférent: $\text{N}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Br}^-$.

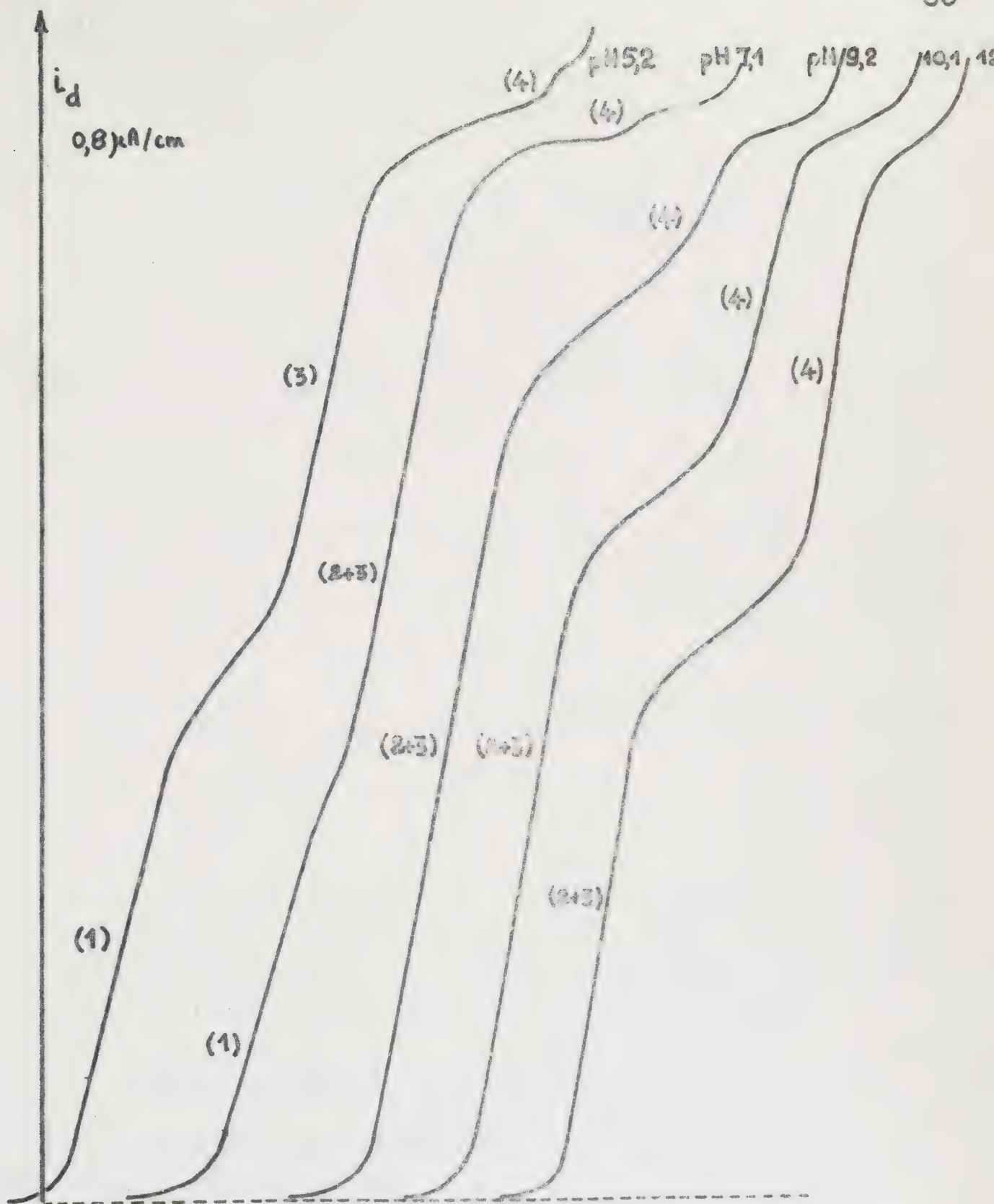


Figure II (2)

Benzalacétone. Polarogrammes obtenus à $\text{pH} > 5$. $(\text{Na}^+)_0 = 0,24\text{M}$.
 $(\text{C})_0 = 4 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

CHAPITRE TROISIEME

REDUCTION A POTENTIEL FIXE

DES CETONES α, β -ETHYLENIQUES EN MILIEU AQUEUX

Les deux chapîtres précédents ont été plus particulièrement consacrés à l'étude des mécanismes de réduction. Nous allons maintenant vérifier les hypothèses formulées quant à la formation de certains corps. Le radical CH, considéré comme stable seulement à l'électrode, pourra diffuser dans la solution et s'y dimériser



Par électrolyse à potentiel contrôlé, nous avons pu opérer sur des quantités suffisamment importantes pour isoler les divers produits de réduction correspondants aux vagues (1) et (2) étudiées précédemment (consommation totale d'un électron par molécule).

Nous étudierons les modes de réduction selon les deux schémas réactionnels envisagés au chapitre I.



Nous vérifierons l'hypothèse selon laquelle les vagues (1) et (2), (chapitre 1), traduisent deux modes de réduction dont la différence semble d'ordre thermodynamique. Le fait que les dimérisations, quelle que soit la nature, du pH, soient identiques, confirme cette théorie.

I - Milieu acide (pH 1)

L'électroréduction est faite ici uniquement sur couche de mercure ;

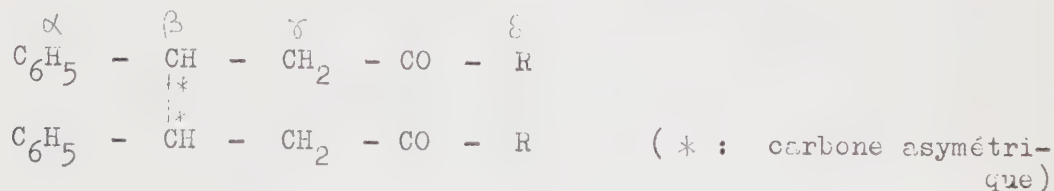
l'emploi de l'électrode de platine a été écarté en milieu acide par suite de la très faible surtension de l'hydrogène sur ce métal. Dans la grande majorité des cas, la dimérisation conduit à des α dicétones, comme le souligne le tableau ci-dessous :

Cétone électrolysée	E_r (V)	Produit de réduction	F (°C)	Référence Identifica- tion: 3ème Partie
ϕ -CH=CH-CO-tBu	- 0,8	$(\phi$ -CH-CH ₂ -CO-tBu) ₂	171	n - O
ϕ -CH=CH-CO-iPr	- 0,8	$(\phi$ -CH-CH ₂ -CO-iPr) ₂	182	p
ϕ -CH=CH-CO-Me	- 0,9	$(\phi$ -CH-CH ₂ -CO-Me) ₂	154	m
ϕ -CH=CH-CO-iBu	- 0,9	$(\phi$ -CH-CH ₂ -CO-iBu) ₂	165	r
Isophorone	- 1,1		163	g
ϕ -CH=CH-CO-nPr	- 0,9	$(\phi$ -CH-CH ₂ -CO-nPr) ₂	188	q

Tableau III (1)

Les spectres I.R de ces dicétones montrent tous une raie très intense située entre 1695 et 1706 cm^{-1} attribuable au groupement carbonyle. Cette structure est également confirmée par l'examen des spectres de résonance magnétique nucléaire.

Pour les α dicétones aromatiques :



les spectres R M N laissent tous apparaître :

- un massif centré vers 7 ppm (intensité relative 5 protons) attribuable au noyau aromatique,
- un massif centré vers 3,5 ppm (intensité relative 1 proton) attribuable au proton tertiaire β ,
- un massif centré vers 2,5 ppm (intensité relative 2 protons) attribuable aux 2 protons méthyléniques γ .

Les signaux apportés par les protons du groupement R dans le spectre peuvent compliquer le spectre si



Dans tous les cas, le produit brut de réduction est recristallisé dans l'alcool. On obtient aussi un produit cristallisé blanc, fondant bien (Tableau III (1)).

Le spectre R M N cependant, peut rendre compte de la présence d'un mélange de deux diastéréoisomères (mésos + racémique). Ceci est particulièrement net par exemple quand on examine le spectre du produit de réduction de la benzalpinacoline ($R = tBu$).

Deux pics d'égale intensité centrés respectivement à 0,73 et 0,99 ppm (intensité relative 9 protons) sont attribuables aux protons du groupe terbutyle.

Une séparation par recristallisation fractionnée dans l'acide acétique et l'éther de pétrole conduit à isoler deux produits $F = 214^\circ C$ et $F = 148^\circ C$. Nous attribuerons au produit possédant le point de fusion le plus élevé la structure méso. Le second est par conséquent le dérivé dl. Leurs spectres IR sont absolument identiques. Les spectres RMN dans $CDCl_3$ sont les suivants :

- dérivé méso (F=214°C, recristallisation dans CH₃COOH)

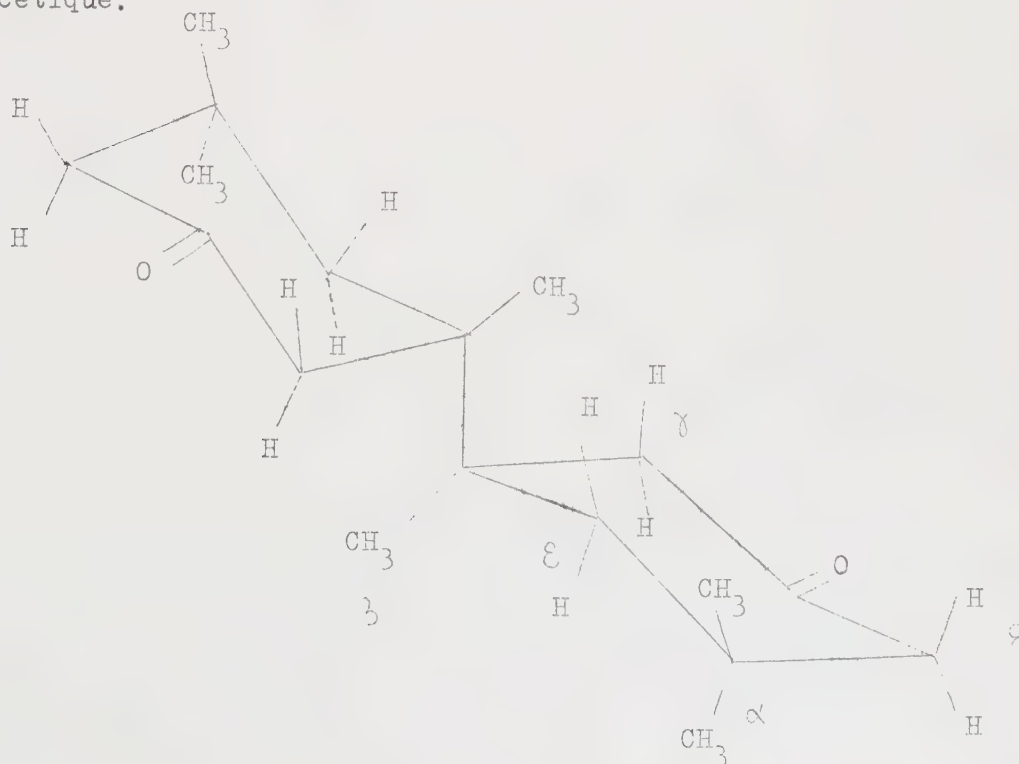
Un singulet à 7,30 ppm (intensité relative 5) est attribuable aux protons des noyaux.

Un massif à 3,60 ppm (intensité relative 1 correspond au proton tertiaire). Le groupement méthylène CH₂ en α du CO donne un massif situé à 2,50 ppm. Le déplacement chimique du groupement terbutyle (singulet) est de 0,73 ppm (intensité relative 9).

- dérivé dl (F=148°C, recristallisation dans l'éther de pétrole)

Ce spectre est très voisin du précédent. On observe un massif complexe à 7,05 ppm (protons aromatiques) ainsi qu'un autre massif à 3,60 dont l'intensité relative 1 permet l'attribution au proton tertiaire β . Le groupement méthylène γ donne aussi un massif (intensité relative 2) à 2,85 ppm. Un singulet (δ = 0,99 ppm) d'intensité relative 9 est attribuable au groupement terbutyle.

Le spectre RMN obtenu avec le produit de l'isophorone semble correspondre à un seul diastéréoisomère F=163°C recristallisé dans l'acide acétique.



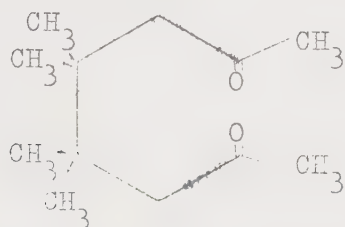
Deux signaux très rapprochés ($\delta = 1,12$ et $1,06$ ppm) d'intensité respective 6 et 3 sont aisément attribuables aux méthyles (α) et (β).

Le problème est plus complexe en ce qui concerne les protons de chacun des deux cycles :

Un massif d'intensité relative 4, et centré à $2,20$ ppm, est attribuable aux protons (δ) et (γ). Deux massifs, d'intensité relative 1, respectivement à $1,70$ et $1,50$ ppm, représentent les signaux apportés par les protons (ϵ), pour les deux cycles.

Cas particulier de l'oxyde de mésityle

Dans des conditions opératoires assez proches, PASTERNAK (9) et KORSHOUNOV (79) identifient le produit de réduction de l'oxyde de mésityle comme étant l' ϵ -dicétone.



Monoxime

$F = 160^{\circ} \text{ C}$ (9)

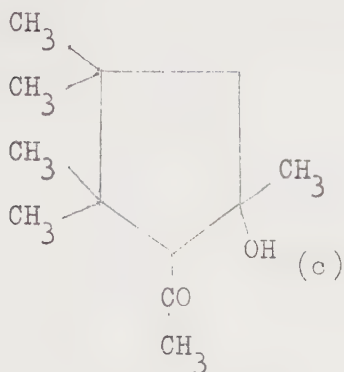
$F = 156^{\circ} \text{ C}$ (79)

Au potentiel $E_r = -1\text{V}$, l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur le produit huileux brut d'odeur camphrée, surnageant la solution électrolysée, nous conduit également à l'oxime ($F = 155 - 156^{\circ} \text{ C}$). Cependant, par distillation, la dicétone n'est pas obtenue. Il en est de même par chromatographie en phase vapeur (colonne DEGS 20 pieds à 110° C) qui permet d'isoler plusieurs produits dont aucun ne correspond à la dicétone dont la stabilité à la chaleur paraît très limitée.

Nous avons séparé par cette dernière méthode :

- le tétraméthyl - 2, 5, 5, 7 octadiène - 2,6 one - 4 (Rdt 35 %)

- le pentaméthyl - 1, 3, 3, 4, 4 acétyl - 2 cyclopentanol - 1
(Rdt 14 %)

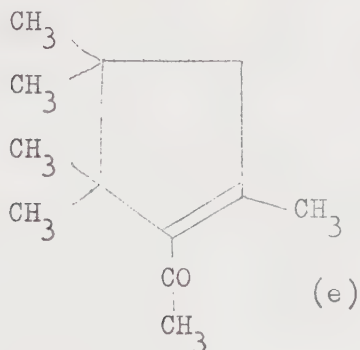


$$F = 43 - 45^{\circ} C$$

$$\nu_{CO} = 1681 \text{ cm}^{-1} \quad \text{T.F.}$$

c correspond au dérivé cis isolé par KOŁOBIELSKI et WIEMANN (76).
Le déplacement observé pour la bande d'absorption CO s'explique, comme le font remarquer ces auteurs, par la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire.

- le pentaméthyl - 1, 3, 3, 4, 4 acétyl - 2 cyclopentène - 1 (ou
désoxymésityloxyde) (Rdt 23 %)



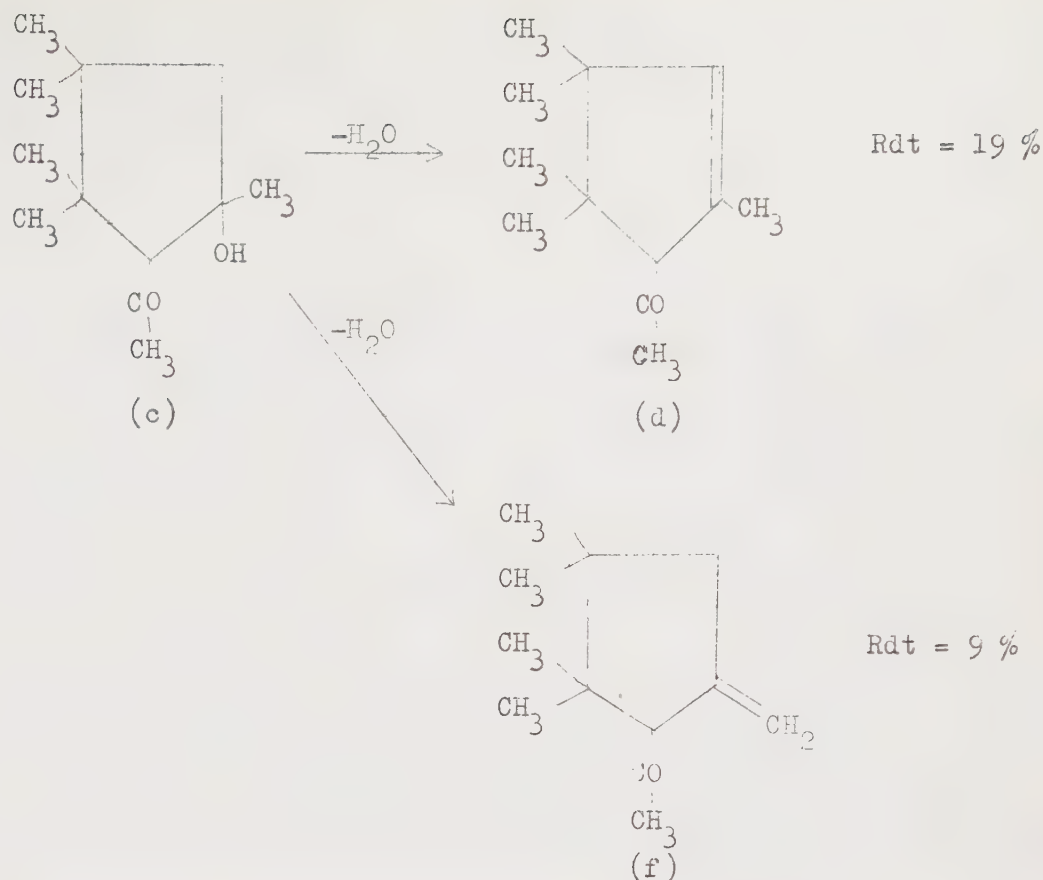
$$\nu_{CO} = 1667 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{14,5} = 86 - 87^{\circ} C$$

$$n_D^{21} = 1,473$$

$$d_4^{20} = 0,9083$$

- Deux autres produits ont été isolés. Il pourrait s'agir, comme semble le montrer l'examen des spectres infrarouge et RMN des deux autres produits de déshydratation du cétole cyclique (c). L'injection du cétole (c) par C.P.V. conduit à trois pics identiques à ceux de (d), (e) et (f). D'autre part, la très faible intensité des raies OH (3480 cm^{-1} dans CCl_4) dans le spectre du résidu brut après réduction, permet de supposer que la cyclisation de la dicétone est catalysée par la phase solide de la colonne, ainsi que les déshydratations du cétole formé.



Dans ces conditions, dans la cellule d'électrolyse, semblent se former principalement :

- la dicétone (65 %),
- le glycol α, α' - diéthylénique (35 %) qui subit aussitôt la transposition pinacolique.

La comparaison des spectres I.R. des différents produits obtenus avec celui du résidu brut après réduction confirme cette supposition.

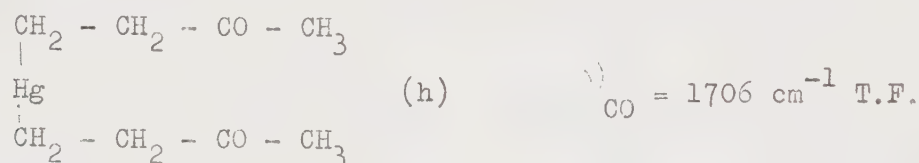
Cas particulier de la méthyl vinyl cétone

Tout d'abord, il faut prendre soin de ne pas employer l'alcool éthylique (50 %) comme solvant, dans la solution électrolysée. Sinon, il y a, en milieu acide, parallèlement à la réduction, addition d'alcool sur la liaison éthylénique pour conduire à une cétone β éthoxylée (81)



Il est impossible d'opérer en milieu exclusivement aqueux, car la solution se colore en vert avec fluorescence brune très soutenue, au bout de quelques minutes d'électrolyse. L'étude des spectres infrarouge de l'extrait étheré montre qu'il y a décomposition du produit de réduction formé.

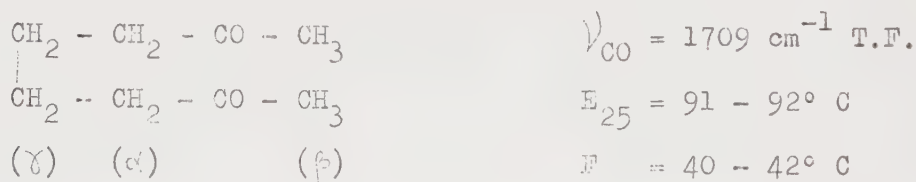
Si l'on a pris soin d'opérer dans une solution à 30 % d'acétone, et sans élévation exagérée de température, le produit de la réduction peut être isolé et considéré comme pur. Nous lui avons attribué, à l'exemple de HOLBECK et MARQUATING (38), la formule suivante :



Cet organomercurique est très instable à la chaleur, et tout essai de purification (distillation ou C.P.V.) met en évidence une nette décomposition avec précipitation de mercure en quantité importante. Sa décomposition thermique provoque probablement la formation de radicaux



dont la recombinaison conduit en priorité à l'aldicétone (Rdt 80 %)



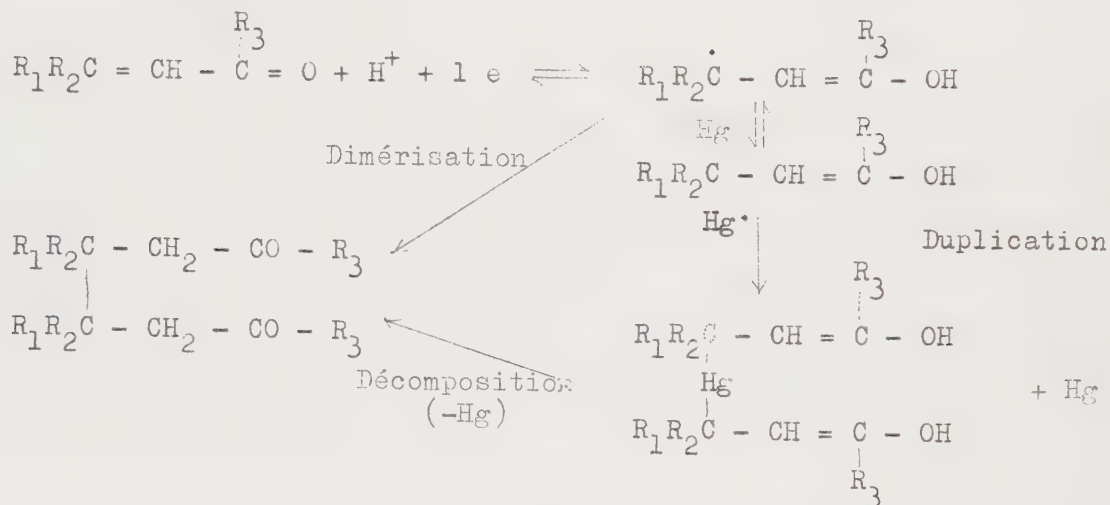
Les constantes trouvées sont en accord avec celles données par CANONICA et TACCHETTI (93).

Son spectre R.M.N. est simple :

- δ = 2,42 ppm (intensité relative 2) triplet : 2 protons α
- ε = 2,10 ppm (intensité relative 3) singulet : méthyles β
- ζ = 1,50 ppm (intensité relative 2) quintuplet : 2 protons γ

Il paraît bien en accord avec ceux donnés par KOSSANYI (82) pour un grand nombre d' ξ dicétone formées par réduction chimique de cétones vinyliques.

Selon LAVIRON et DEGRAND (73), il est possible de donner un processus général à l'électrode permettant d'expliquer la grande sélectivité de la dimérisation en ξ dicétone, pour l'électroréduction des cétones éthyléniques.

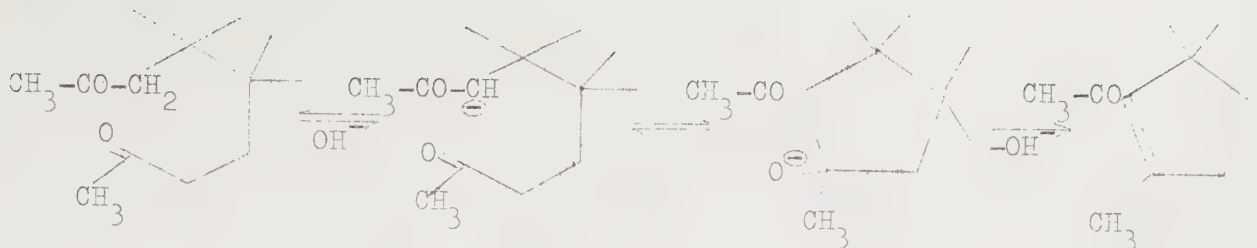


II - Milieu basique (pH 12)

D'une façon générale, les produits de réduction sont identiques à ceux obtenus en milieu acide : la réaction de dimérisation conduisant à l' ξ dicétone est là aussi privilégiée (rendements de 60 à 90 %). (Voir Tableau III (2), p. 72).

Cas particulier de l'oxyde de mesityle

En milieu basique, il semble que la réaction de cyclisation de l' ξ dicétone soit favorisée. On obtient le désoxymesityloxyde avec un rendement de 60 %. Selon KOSSANYI (82), les réactions peuvent être les suivantes :



L'influence de cette cyclisation sur les courbes de polarisation sera envisagée chapitre VII.

En conclusion, il nous a été possible de montrer que la duplication radicalaire, dans la réduction des cétones α,β -éthyléniques, par électrolyse sur métaux nobles (mercure et platine), conduit presque exclusivement en milieu aqueux à des β -dicétones, ou à leur produit de transformation. De tels résultats pourront être vérifiés également en milieu anhydre protique : la vague spécifique du groupe carbonyle ($E_{1/2} = 2,7$ V) est observée dans la plupart des cas.

Les nombreux travaux de WIEFMAN et ses collaborateurs sur la réduction des cétones éthyléniques (39,40,41,42,49,76,82,87) nous ont été d'un grand secours dans la compréhension des réactions qui font l'objet de ce chapitre .

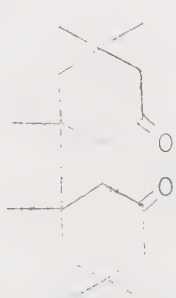
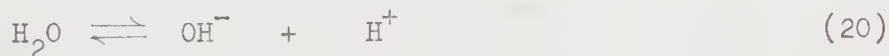
Cathode	Cétone	E_r	Produit de réduction	Identifi- cation 3ème Partie
Couche de Mercure	Benzalpinacoline	- 1,6 V	$\left[\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \right]_2$	n - 0
	Isopropylstyrylcétone	- 1,6 V	$\left[\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \right]_2$	p
	Isophorone	- 1,8 V		g
Electrode: de Platine	Benzalacétone	- 1,5 V	Polymère	
	n.Propylstyrylcétone	- 1,7 V	ϵ dicétone	q
	Isophorone	- 1,7 V	ϵ dicétone	
			(comme avec Hg)	g

TABLEAU III (2)

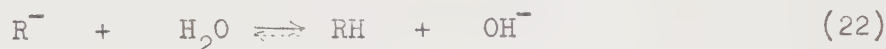
DEUXIEME PARTIE

Réduction polarographique des cétones α,β -éthyléniques en milieu anhydre . Application des résultats aux cétones α,α' -diéthyléniques et aux ξ dicétones

Nous avons vu dans les précédents chapîtres, le rôle de l'eau dans la réduction polarographique.

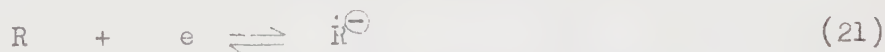


l'ion hydrogène ainsi libéré par la dissociation de l'eau est fixé au voisinage de l'électrode par le carbanion issu de la fixation d'un électron sur la molécule organique.

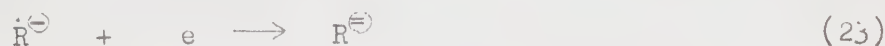


Aussi est-ce pour cette raison que les réactions électrochimiques effectuées en milieu aqueux sont souvent fort complexes. L'eau utilisée comme solvant rend impossible la détermination des rôles respectifs du proton et de l'électron dans la réaction à l'électrode. Certains auteurs (30, 66 31, 32) ont étudié, dans des solvants organiques polaires, capables de dissoudre un électrolyte indifférent, la réduction polarographique d'un nombre important de composés organiques. On compte au nombre de ces solvants le diméthylformamide, le diméthylsulfoxyde, l'acétonitrile, le mélange dioxanne-eau à 96 % de dioxanne.

De tels solvants étant ou pouvant être considérés comme aprotiques, le phénomène de protonation sera impossible et le premier stade de la réduction sera nécessairement la fixation de l'électron sur le composé organique pour former le carbanion correspondant :



carbanion susceptible de fixer, selon les capacités électroniques de la molécule, un nouvel électron :



L'existence de tels carbanions a été mise en évidence de deux manières :

a) par une méthode chimique

La réduction électrolytique de l'anthraquinone en électrochimie préparative permet d'isoler en ajoutant de l'anhydride acétique ou de l'iodure d'éthyle à la solution en fin d'électrolyse, le 9-10 diacétoxy ou le 9-10 diéthoxy anthracène (31-33).

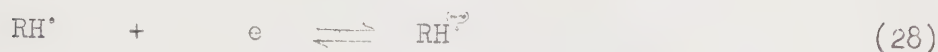
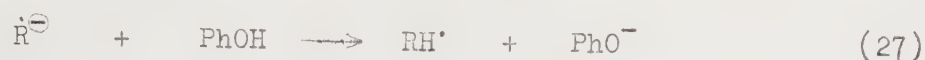


b) par une méthode physique

GIVEN et PEOVER (34) ont en effet démontré l'existence de radicaux-ions dans la solution au voisinage de l'électrode à l'aide de la résonance magnétique électronique.

L'observation des réactions de formation de ces carbanions est très intéressante, car il devient possible de calculer l'énergie propre provoquée par la fixation des électrons sur le composé électroréductible. L'étude polarographique en milieu aprotique pourra d'ailleurs être complétée par addition dans la solution d'un composé irréductible dans les conditions opératoires, mais capable de céder des ions hydrogènes. L'acide iodhydrique, l'acide benzoïque sont employés, mais malheureusement, donnent des vagues de réduction du proton ; le phénol, par contre convient parfaitement, car c'est un acide trop faible dans les conditions opératoires, pour donner lieu à une vague de décharge.

Ainsi, l'anion et même le dianon pourront être neutralisés à l'électrode, suivant le processus : (35)



Un problème important posé par la polarographie en milieu anhydre est la difficulté qu'il y a d'y définir un potentiel de référence stable. Certains auteurs ont utilisé tout simplement une électrode au calomel aqueux, en contact direct avec la solution anhydre. Afin de pallier l'inconvénient apporté par la diffusion d'eau dans le solvant anhydre et l'existence d'un potentiel de jonction entre les deux solvants, on peut utiliser soit une électrode d'argent, soit une électrode au calomel saturé dans le diméthylformamide.

En polarographie à trois électrodes, nous avons employé l'électrode au calomel saturé, dans le diméthylformamide (saturé de KCl et Hg_2Cl_2); l'erreur, correspondant à la variation de potentiel, est de l'ordre de ± 10 mV.

Par contre, en oscillographie, nous avons opté pour le système de la couche de mercure comme anode, décrit par certains auteurs (32, 44). (Le polarographe, mis à notre disposition, ne comporte qu'un système à 2 électrodes). Nous avons cependant constaté une polarisation non négligeable de l'anode, correspondant à une assez mauvaise reproductibilité des potentiels. Cette technique a donc été plus spécialement consacrée aux problèmes cinétiques, ce qui complète ainsi la polarographie classique à trois électrodes.

L'étude de la réduction polarographique des cétones éthyleniques en milieu anhydre nous a apporté des résultats intéressants et souvent complémentaires de ceux obtenus en milieu aqueux. Nous avons utilisé comme solvant, le diméthylformamide anhydre saturé de bromure de tétraéthylammonium, ce qui nous a permis d'obtenir de bonnes courbes à des potentiels souvent très négatifs. Les études de la réversibilité des phénomènes et de cinétiques éventuelles des réactions, ont pu être menées à bien, grâce à la polarographie oscillographique.

Dans l'étude qui va suivre, on conviendra d'appeler m le rapport de la concentration en phénol à la concentration en cétone dans la solution :

$$m = \frac{(\text{PhOH})_s}{(C)_s}$$

CHAPITRE QUATRIEME

REDUCTION POLAROGRAPHIQUE DES CETONES α,β -ETHYLENIQUES ALIPHATIQUES

EN MILIEU ANHYDRE

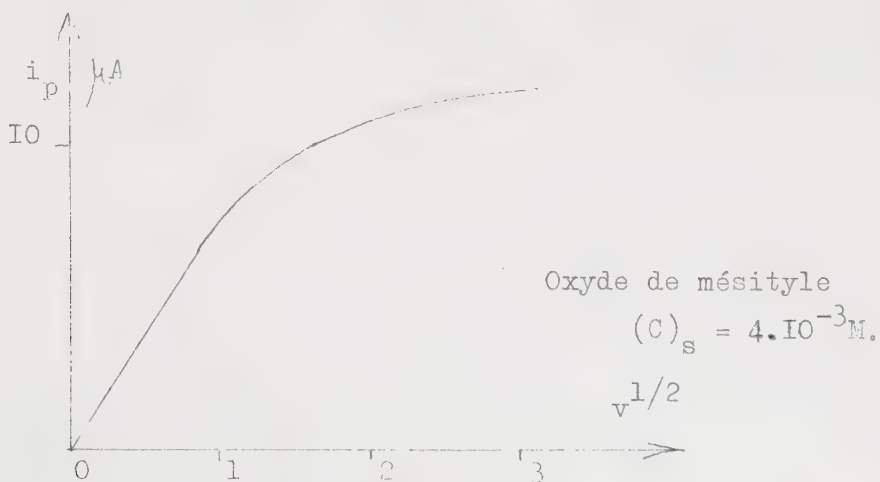
A) REDUCTION EN SOLVANT APROTIQUE ($m = 0$)

Les cétones α,β -éthyléniques aliphatiques qui avaient donné lieu à une étude en milieu aqueux ont été réduites également dans le diméthylformamide anhydre.

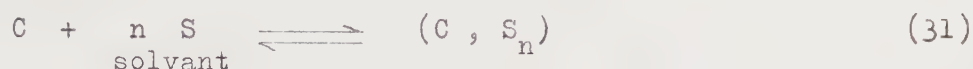
Une seule vague (1 F) est obtenue à un potentiel relativement négatif (Fig. IV (1), p.91 et tableau IV (1), p.89). Cette vague traduit la fixation directe de l'électron sur la molécule pour conduire à un radical anion :



La variation de la pression de mercure, et surtout l'étude réalisée par chronoampérométrie à variation linéaire de potentiel, montrent que cette vague est assez fortement cinétique. La variation normale du courant de pic i_{p1} en fonction de $v^{1/2}$ (v : vitesse de balayage) n'est pas respectée pour des valeurs de v relativement grandes.



Il est possible d'admettre que la cétone éthylénique réagit sur le solvant pour conduire à un complexe non réductible :



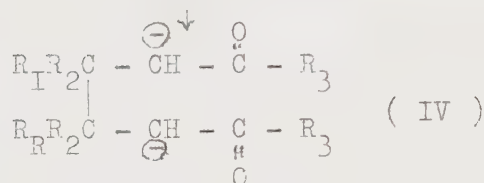
La réduction de C à l'électrode déplace alors cet équilibre dont la présence peut expliquer la nature cinétique de la vague observée.

L'électrolyse à potentiel contrôlé (fixé à - 2 V), dans les mêmes conditions (le bromure de tétraéthylammonium est cependant remplacé par l'iodure de tétrabutylammonium plus soluble) permet de souligner également le rôle du solvant dans la réduction. Dans le cas de la réduction de l'oxyde de mésityle et de l'isophorone, la coloration rapide de la solution en rouge sang, peut témoigner de la formation de carbanions. La solution obtenue, après plusieurs heures, est lavée à l'eau et extraite à l'éther ; la distillation de l'extrait éthéré permet d'isoler :

- du diméthylformamide en quantité relativement importante,
- un mélange complexe (peut-être un polymère) de coloration rouge sombre : son spectre infra-rouge dans $CHCl_3$ met en évidence des raies $\text{C} = \text{O}$ à 1690 et 1660 cm^{-1} .

Des bandes d'absorption, de moindre intensité peuvent témoigner de la présence de liaisons éthyléniques (1570 et 900 cm^{-1}) et de groupements hydroxylés (3450 cm^{-1}).

Les carbanions (ou ions énolates) formés par réduction sont apparemment stabilisés par réaction sur le solvant lui-même. La réaction de réduction peut être la suivante :


$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} \text{R}_1\text{R}_2\text{C} - \overset{\ominus}{\text{CH}} - \text{CO} - \text{R}_3 \\ | \\ \text{R}_1\text{R}_2\text{C} - \overset{\ominus}{\text{CH}} - \text{CO} - \text{R}_3 \end{array} & \rightleftharpoons & \begin{array}{c} \text{R}_3 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{R}_1\text{R}_2\text{C} - \text{CH} \\ | \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_1\text{R}_2\text{C} - \overset{\ominus}{\text{CH}} \quad \text{C} \quad \text{R}_3 \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \end{array} \xrightleftharpoons{-\text{OH}^-} \begin{array}{c} \text{R}_3 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{R}_1\text{R}_2\text{C} - \text{C} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{C} - \text{R}_3 \\ | \\ \text{R}_1\text{R}_2\text{C} - \overset{\ominus}{\text{CH}} \end{array}
 \end{array}$$

(IV)
(V)
(VI)

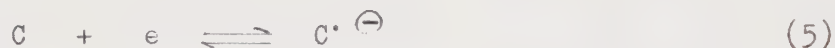
Dans la réduction à potentiel fixé de l'isophorone, l'Édicétone ($F = 163^{\circ}C$) est isolée, mais en très faible quantité. Sa présence est certainement due à la neutralisation de (IV) par des traces d'eau, toujours présentes, dans le diméthylformamide.

B) REDUCTION EN MILIEU FAIBLEMENT PROTIQUE ($m \ll 1$)

L'addition de phénol dans la solution permet d'observer deux vagues polarographiques (Fig. IV (1), p.91). La première, de courant limite i_{d1} s'identifie facilement avec la vague (1) en faisant tendre $(\text{Ph OH})_s$ vers zéro. La seconde a son courant limite i_{d2} directement proportionnel à la concentration $(\text{Ph OH})_s$, ce que montre la figure IV (2), p.92 . Son potentiel de demi-vague est légèrement moins négatif que celui de la vague (1). Il nous est possible de poser d'après l'expérience :

$$i_{d2} = k.(\text{Ph OH})_s \quad (\text{XXVII})$$

La vague (2) est certainement régie par la diffusion du phénol non dissocié vers l'électrode. Si nous associons la réaction :



à la vague (1), la vague (2) peut traduire la neutralisation rapide du carbanion $\text{C}^{\ominus}$ par l'acide dans la couche de diffusion



L'inégalité $(E_{1/2})_1 < (E_{1/2})_2$ paraît montrer que la réaction (3) est non seulement rapide mais exothermique. Cependant, la vague (2) ne peut apparaître avant le seuil de réduction de la vague (1) pour $m = 0$, puisque la présence de cette vague est conditionnée par l'existence même de $\text{C}^{\ominus}$. La vague (2) caractérise la réaction électrochimique globale :



Si la vitesse de la réaction (32) est rapide comparée à la vitesse de diffusion, nous pouvons écrire :

$$i_{d2} = q \cdot D_p^{\frac{1}{2}} \cdot (\text{Ph OH})_s \quad (\text{XXVII'})$$

D_p : coefficient de diffusion du phénol

Nous pouvons donc, à partir de l'équation d'ILKOVIC, calculer D_p bien que cette molécule ne soit pas électroréductible. Nous avons trouvé :

$$D_p = 0,68 \pm 0,02 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Si la concentration $(\text{Ph OH})_s$ croît, la vague (2) croît, et la vague (1) finit par disparaître. Cette disparition a lieu expérimentalement pour une valeur de m voisine de 1.

Dans ce cas précis, nous avons à l'électrode, au sommet de la vague (2) :

$$(C)_o = (\text{Ph OH})_o = 0 \quad (\text{XXVIII})$$

et on peut poser alors :

$$(C)_s D_c^{\frac{1}{2}} = (\text{Ph OH})_s \cdot D_p^{\frac{1}{2}} \quad (\text{XXIX})$$

On en déduit facilement :

$$m = \frac{(\text{Ph OH})_s}{(C)_s} = \left(\frac{D_c}{D_p} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{XXY})$$

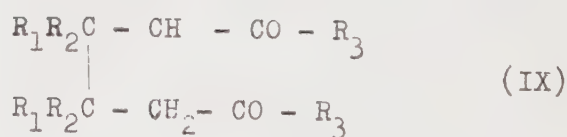
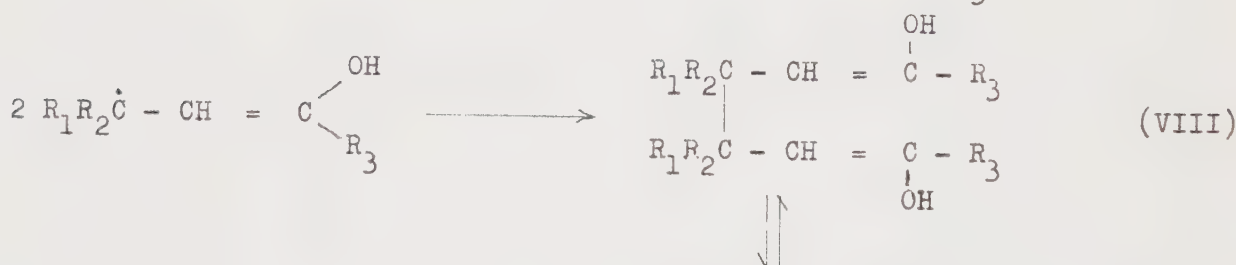
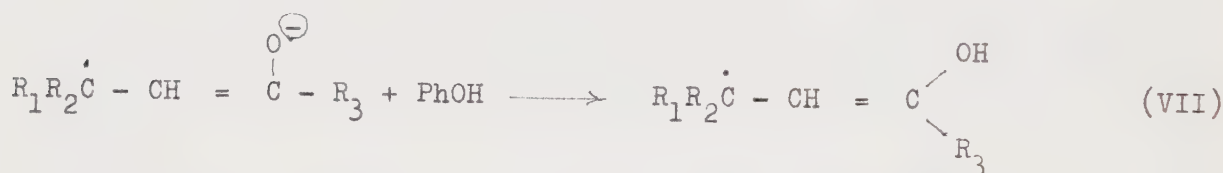
Pour les cétones étudiées, le calcul montre qu'il faut :

$$1,03 < m < 1,08$$

pour voir disparaître complètement la vague (1).

La réduction à potentiel contrôlé de l'oxyde de mésityle et de l'isophorone, conduit à l'Édicétone, et ceci de façon apparemment très spécifique. Ainsi, pour l'oxyde de mésityle ($E_r = -2,1$ V, et $m = 1$ avec l'acide acétique), la réduction complète permet d'obtenir à l'état brut un liquide huileux dont le spectre IR dans $CHCl_3$ laisse apparaître une raie intense à 1600 cm^{-1} . On ne peut pas déceler de bandes OH et $>C=C<$. Nous en avons déduit que seule, la dicétone était isolée, d'autant plus que l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine conduit à un dérivé ($F = 156^\circ\text{C}$) considéré comme le monoxime (voir p.65).

Les réactions à l'électrode sont les suivantes :

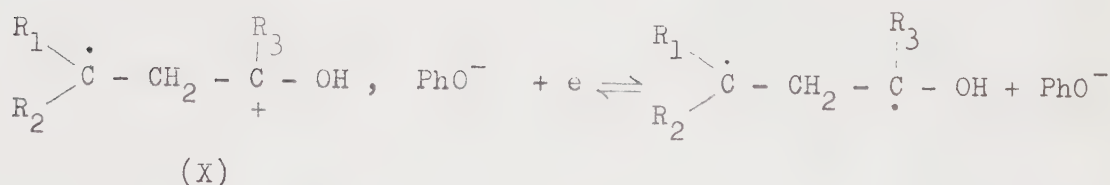


C) REDUCTION EN MILIEU PLUS FORTEMENT PROTIQUE ($m > 1$)

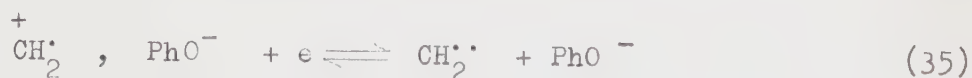
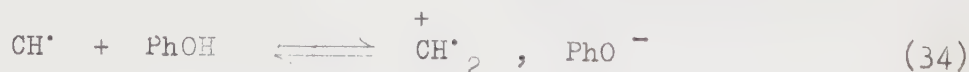
Si $m > 1$, seule subsiste la vague (2) dont le courant de diffusion ne varie plus, alors qu'à des potentiels plus négatifs, naissent et grandissent avec m croissant, deux autres vagues que nous appellerons vague (3) et vague (4). Ces deux vagues sont de caractère cinétique. La vague (3), pour m suffisamment grand, est toujours visible alors que la vague (4) de courant limite beaucoup moins important dépend essentiellement de la période du capillaire, et de la pression du mercure (Fig. IV (1), p.91, tableaux IV (1), p.89 et IV (2), p.90).

a) Vague (3)

Elle paraît traduire la réduction du radical $\text{CH}^\bullet$, en présence d'un excès de protons. C'est une vague cinétique au moins pour $m < 5$. La cinétique observée s'explique par une "protonation" préalable du radical (dont la fonction résultante reste la fonction éno).



Soit en continuant d'appliquer les conventions déjà adoptées :

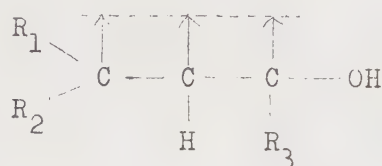


globalement :



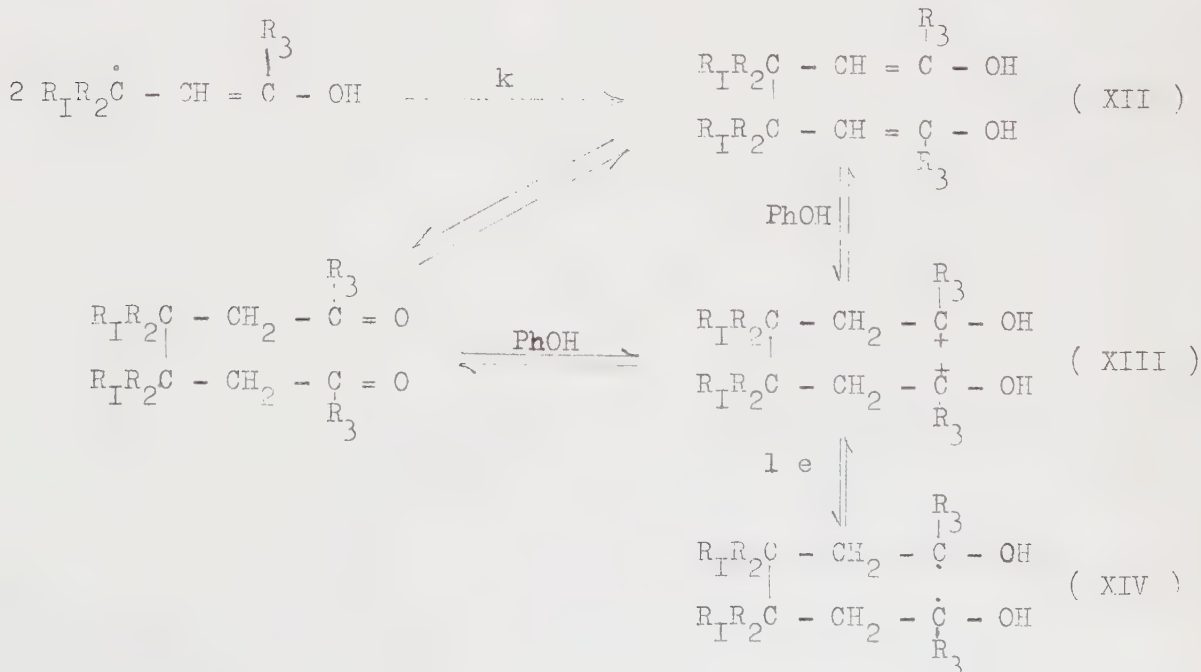
Pour des valeurs de m assez grandes ($m > 8$), la vitesse de protonation devient importante et le courant limite dépend normalement de la pression de mercure H : la vague est alors une véritable vague de diffusion.

Il est probable que la vague (3) (chapitre II), obtenue en milieu aqueux ($m \rightarrow \infty$) soit de même origine. Son potentiel de réduction moins négatif que celui de la fonction carbonyle (ou fonction éno) dans les mêmes conditions opératoires est explicable si l'on considère que la fonction éno réduite est conjuguée avec une troisième orbitale sp_2 .



b) Vague (4)

Nous avons attribué cette vague à la réduction du dimère issu de la dismutation du radical VII se réduisant lui-même selon la vague (3).



Trois données expérimentales sont en accord avec cette assertion . Ce sont :

- un potentiel de demi-vague très proche de celui observé dans la réduction du groupe carbonyle : $(E_{1/2})_4 \simeq -2,6 \text{ V.}$
- pour m suffisamment grand , l'égalité :

$$i_{d2} = i_{d3} + i_{d4} \quad (\text{XXXI})$$

- l'existence d'un mécanisme E.C.E. se traduisant par un comportement du courant i_{d4} en fonction de la pression de mercure tout à fait anormal. En effet , pour un mécanisme E.C.E. , le courant limite du stade consécutif à la réaction chimique de vitesse spécifique k (ici, une dimérisation) s'exprime selon ALBERT et SHAIN (104) par la relation:

$$i_l = a.F.D^{1/2}.C.m^{2/3}.\theta^{1/6} (1 - \exp(-k\theta)) \quad (\text{XXXII})$$

θ : période du capillaire

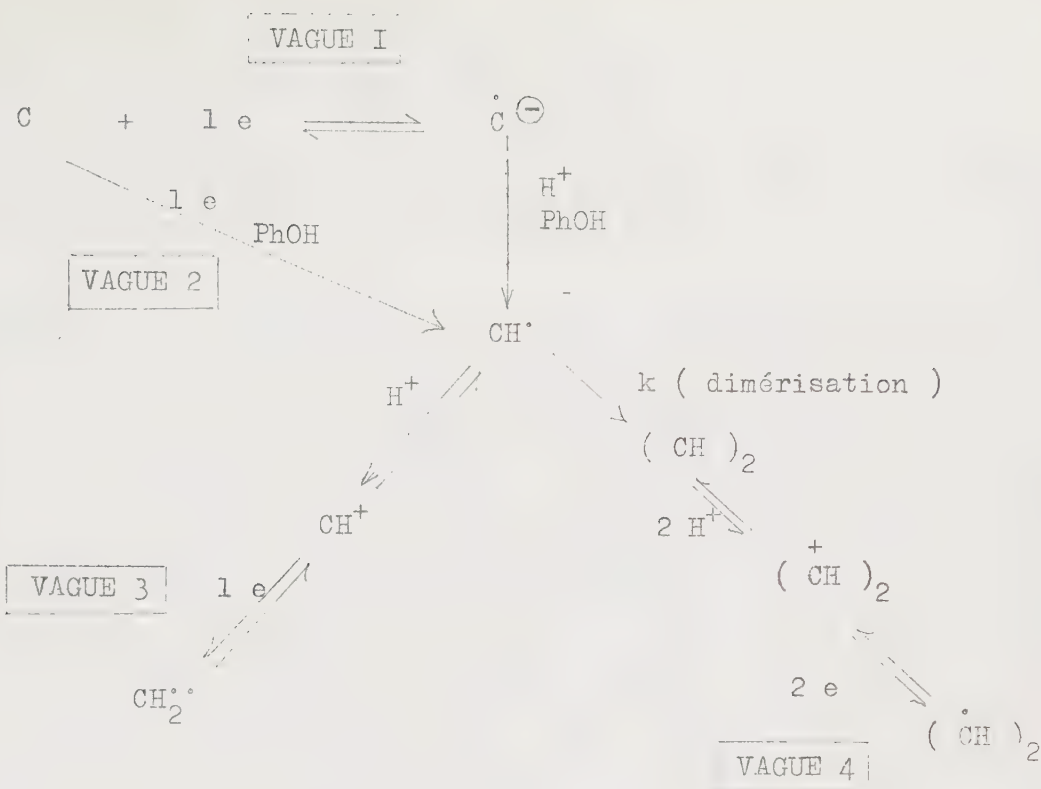
a : constante de proportionnalité

Si le produit $k\theta$ est faible ($k\theta \ll 0,1$), l'expression précédente peut devenir:

$$i_l = a.F.D^{1/2}.C.k.m^{2/3}.\theta^{7/6} \quad (\text{XXXIII})$$

Cela signifie que le courant limite i_l ne varie plus en $H^{1/2}$ mais en $1/H^{1/2}$. Expérimentalement, dans le cas étudié , le courant i_{d4} devient plus important si H est plus petit. D'ailleurs, si θ est très faible, la vague (4) n'apparaît pas (Capillaire C). Il faut également remarquer que la constante k est certainement faible : le rapport i_{d4}/i_{d3} reste toujours inférieur à 0,4 quel que soit θ . On vérifie ainsi la relative stabilité du radical $\text{CH}^{\cdot}$.

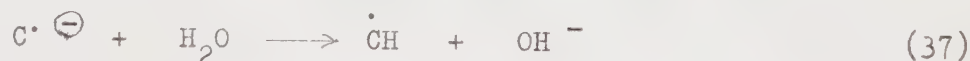
La réduction polarographique des cétones éthyléniques en milieu anhydre peut donc se résumer selon le schéma suivant:



D) COMPLEMENTS

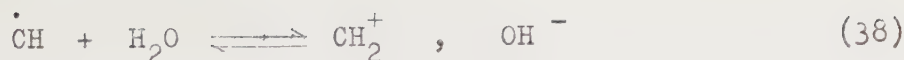
Deux remarques peuvent compléter cette étude :

- a) Si le phénol est remplacé par l'eau, la vague 2 n'apparaît pas. On observe seulement un déplacement progressif de $(E_{1/2})_1$ vers des potentiels légèrement moins négatifs pour $m \gg 3$. La réaction :



est donc lente. D'autre part, la vague (3) n'existe pas, même pour des concentrations molaires en eau assez importantes ($m \simeq 10$). Seule croît la vague (4) correspondant à la réduction du dimère (Fig. IV (3), p. 93).

Il est ainsi possible de considérer que la réaction de protonation :



est très lente, si $(\text{H}_2\text{O})_s$ est faible. Ce stade de réduction n'apparaît que pour un milieu complètement aqueux (chapitre II).

- b) La vitesse de protonation (antécédente à la réaction de transfert correspondant à la réaction (34), en présence de phénol) est également assez faible. Ceci est très visible, en employant de grandes vitesses de balayage v . On remarquera également sur la Fig. IV (4), p.94, que le dédoublement des vagues (1) et (2), même pour $m \gg 1$, devient très net si $v \rightarrow \infty$ (temps d'électrolyse court). Ceci permet d'affirmer que la réaction de neutralisation :



ne peut être considérée comme très rapide.

Ces résultats expérimentaux nous conduisent donc à admettre que le rôle de l'eau et celui du phénol sont identiques.

Il convient cependant de remarquer que le phénol réagit beaucoup plus vite que l'eau dans les réactions de neutralisation et de protonation. Il est alors légitime de négliger les traces d'eau toujours présentes dans la solution de diméthylformamide pour $m = 0$.

m	Vague 1		Vague 2		Vague 3	
	$E_{1/2 (1)}(V)$	$i_{d1} (\mu A)$	$E_{1/2 (2)}(V)$	$i_{d2} (\mu A)$	$E_{1/2 (3)}(V)$	$i_{d3} (\mu A)$
0	- 2,12	8,6	-	-	-	-
0,125	- 2,12	7,3	- 2,03	1,3		
0,250	- 2,12	6,3	- 2,03	2,4		
0,375	- 2,12	5,0	- 2,03	3,7		
0,500	- 2,13	3,8	- 2,03	5,0		
0,625	- 2,12	2,7	- 2,03	6,3		
0,750	- 2,11	1,8	- 2,03	7,3		
0,875	- 2,11	1,0	- 2,02	8,0		
1	-	-	- 2,03	9,7		
1,5			- 2,04	10,1	- 2,39	2,5
2			- 2,05	9,5	- 2,38	5,8
2,5			- 2,05	9,7	- 2,38	7,0
3			- 2,05	9,8	- 2,35	7,8
4			- 2,04	9,9	- 2,35	8,6
5			- 2,04	10,2	- 2,36	9,1

TABLEAU IV (1)

Oxyde de mésityle . $C = 4 \cdot 10^{-3} M$ - Capillaire $C (m^{2/3} t^{1/6} = 1,05$ au potentiel - 2,5 V). Pour un capillaire de débit plus faible une autre vague (4) est observée si $m \gg 1$. ($E = - 2,59 V$). On a sensiblement dans ce cas $i_{d2} \approx i_{d3} + i_{d4}$.

	m = 0		m = 5		
	1ère vague $E_{1/2}$ (1)	$D_{cm^2/s}$	2ème vague $E_{1/2}$ (2)	3ème vague $E_{1/2}$ (3)	4ème vague $E_{1/2}$ (4)
Cétone α -éthylénique (C) = $4 \cdot 10^{-3} M$					
Oxyde de mésityle	- 2,12 V	$0,80 \cdot 10^{-5}$	- 2,04 V	- 2,36 V	- 2,59 V
Isophorone	- 2,10 V	$0,97 \cdot 10^{-5}$	- 2,06 V	- 2,49 V	- 2,65 V
Ethylidène acétone	- 1,87 V	$0,84 \cdot 10^{-5}$	- 1,99 V	- 2,39 V	- 2,63 V
Méthyl vinylcétone	- 2,03 V	$0,71 \cdot 10^{-5}$	-	-	-

TABLEAU IV (2)

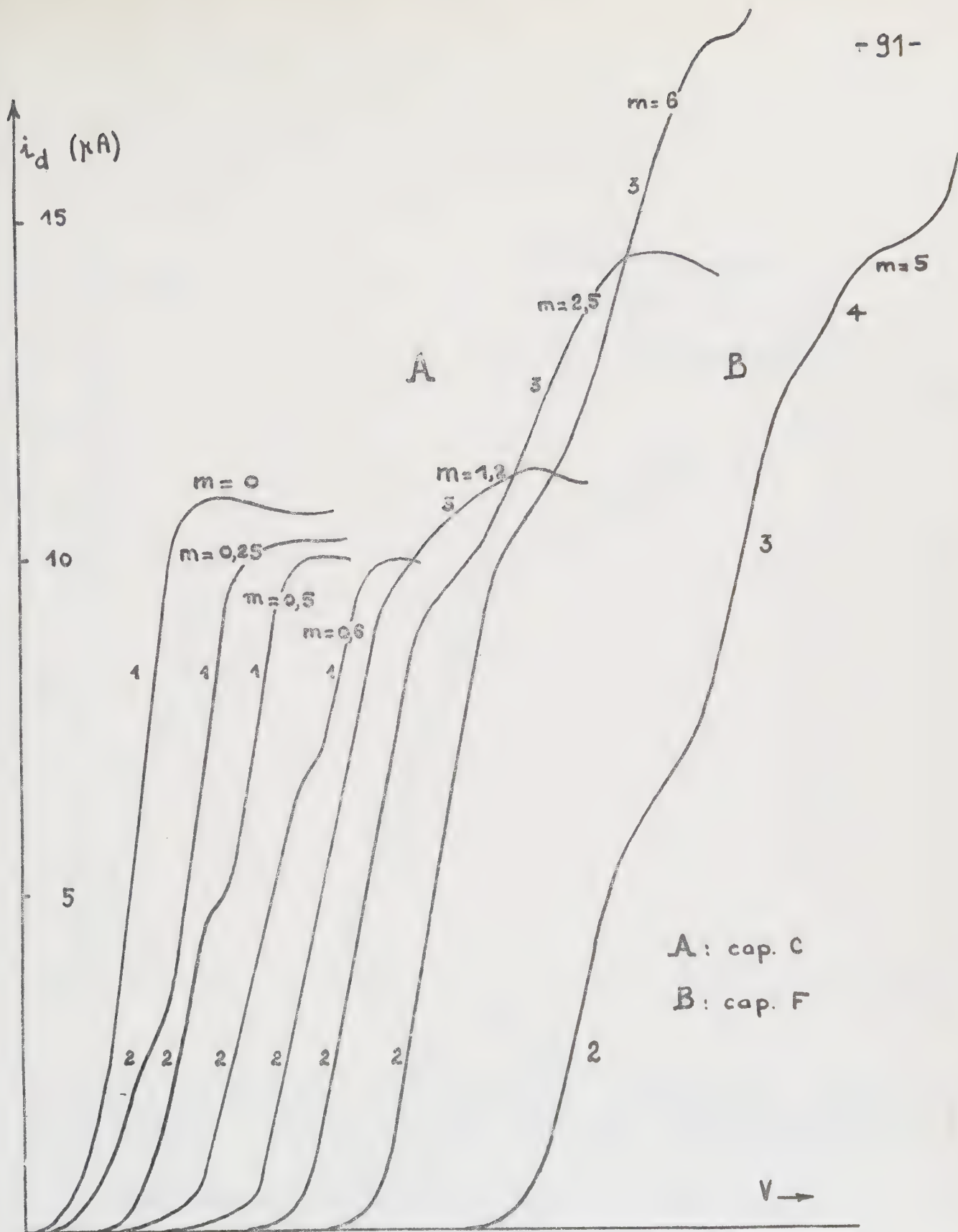


Figure IV (1)

Oxyde de mésityle. $C = 4 \cdot 10^{-3} M$. Courbes I/V pour diverses valeurs de m .

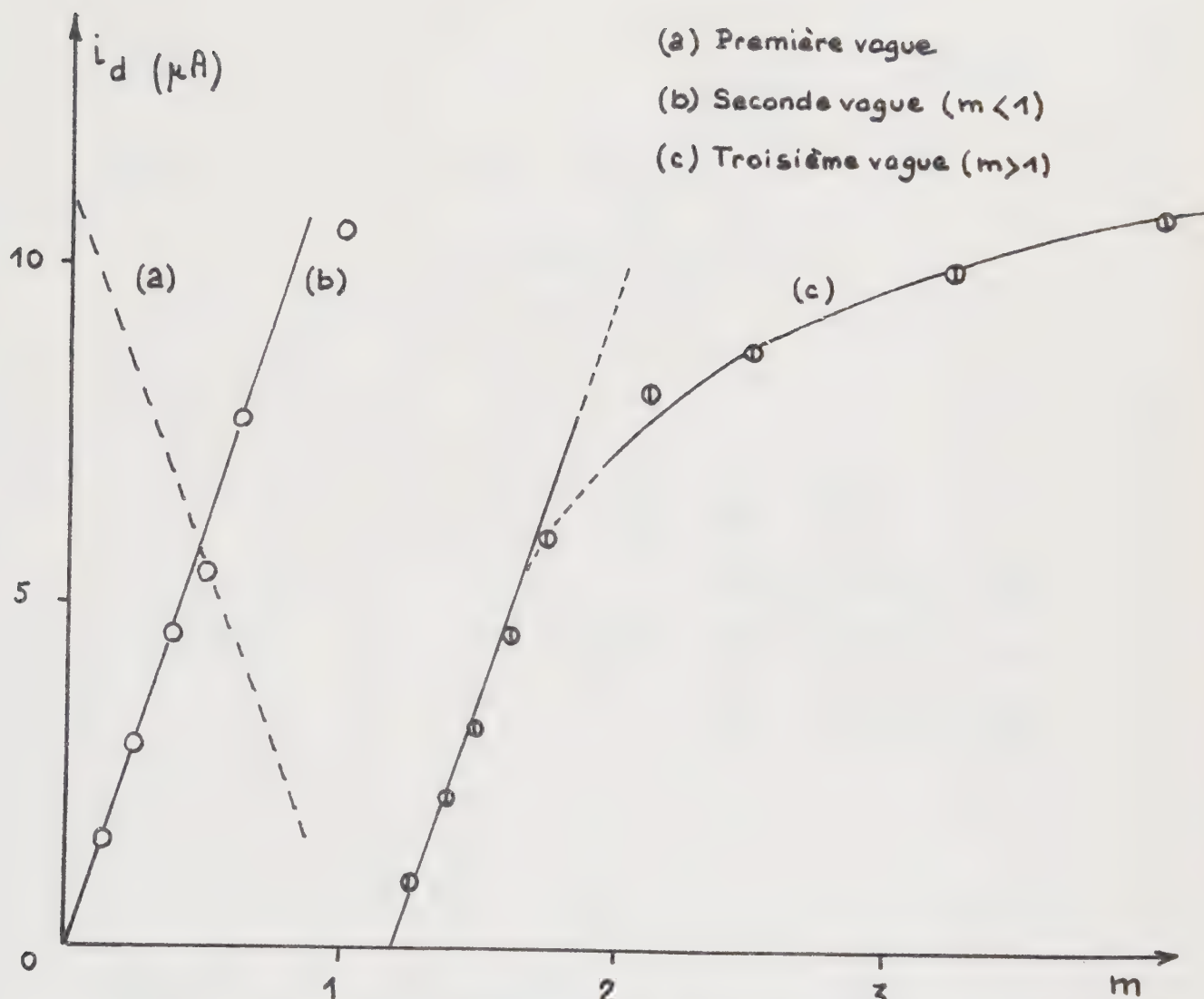


Figure IV (2)

oxyde de mésityle. $(C)_s = 4 \cdot 10^{-3} M$. Influence du rapport m sur l'intensité du courant limite des trois premiers stades de réduction.

Capillaire C : $m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 1$ pour $E = -2,5V$

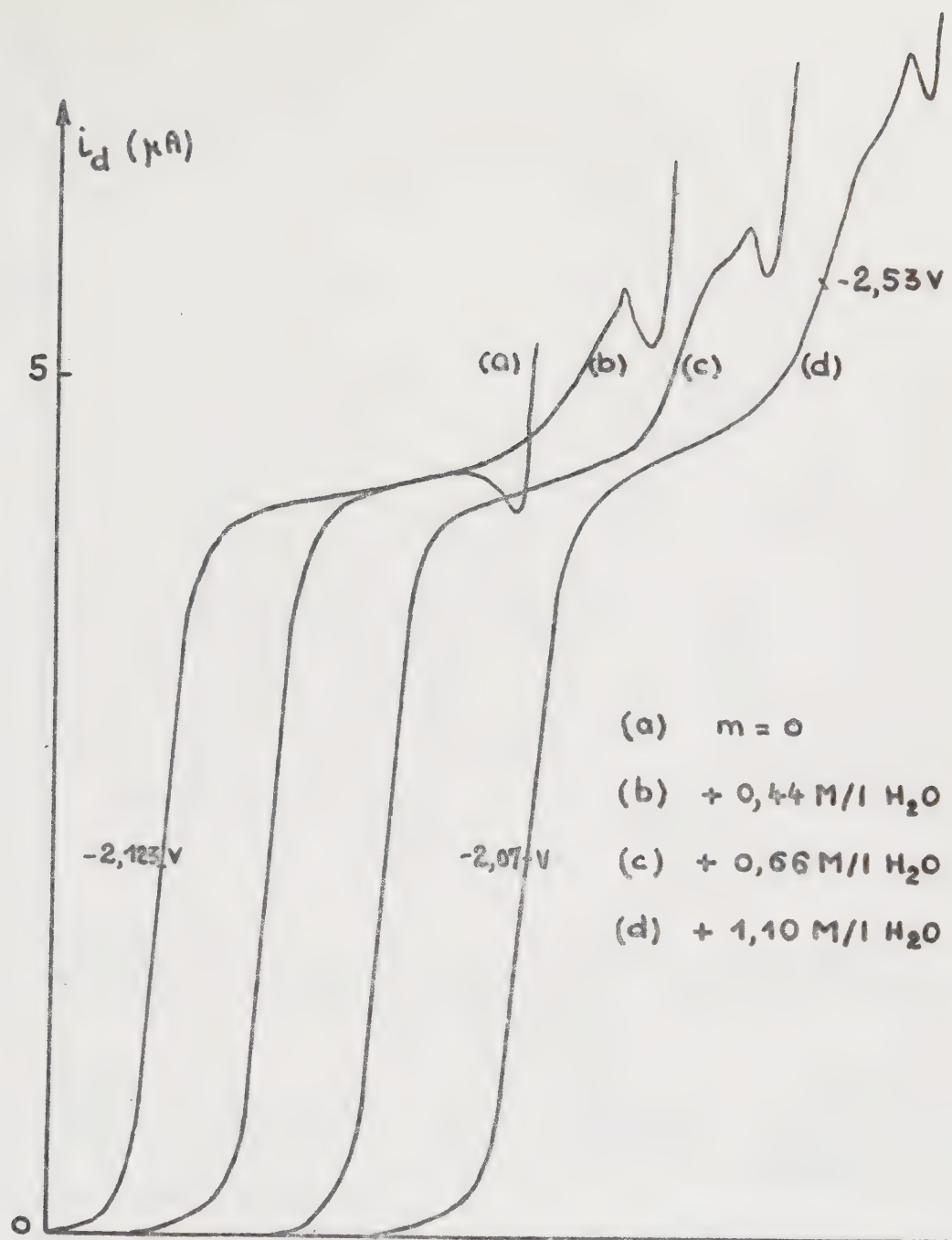


Figure IV (3)

Oxyde de mésityle . Courbes de polarisation en milieu eau - diméthylformamide . $(C)_s = 4 \cdot 10^{-3} M$.
Capillaire E . $T = 1s$.

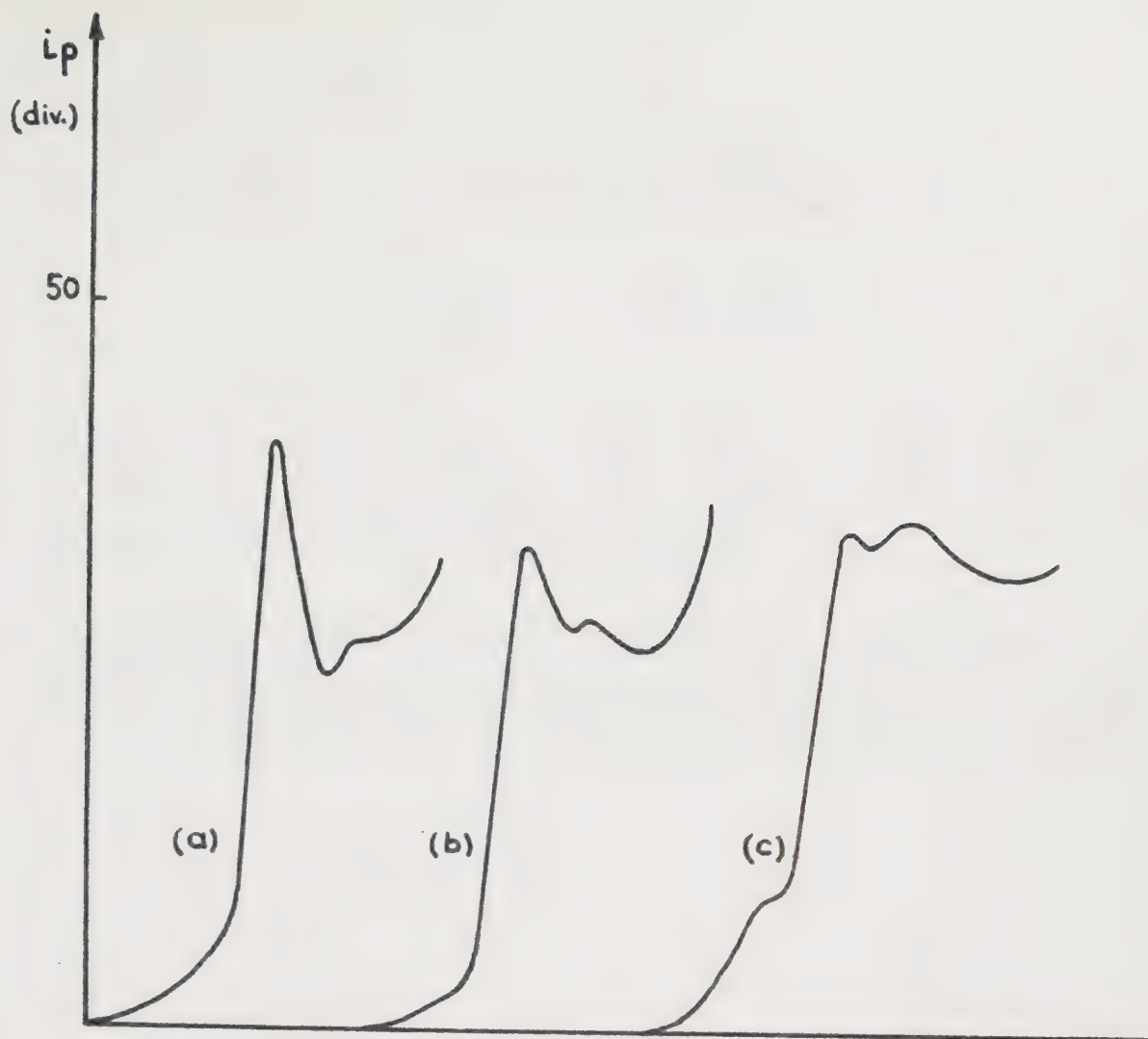


Figure IV(4)

Oxyde de mésityle. $m=3$. Influence de la vitesse de la vitesse de balayage v sur les courbes I/V .

a) $v = 0,4 \text{ V/s}$. $s = 0,5 \mu\text{A/div}$.

b) $v = 4 \text{ V/s}$. $s = 0,8 \mu\text{A/div}$

c) $v = 25 \text{ V/s}$ $s = 1,5 \mu\text{A/div}$

$(C)_s = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. $t = 2 \text{ s}$

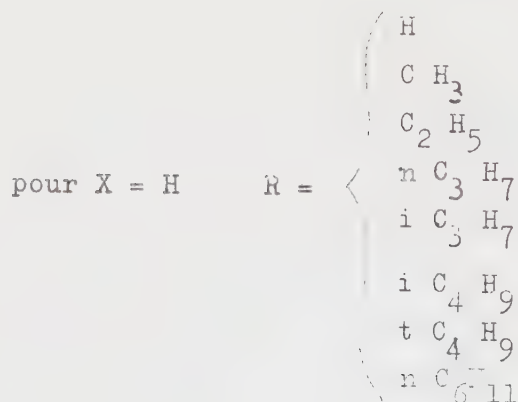
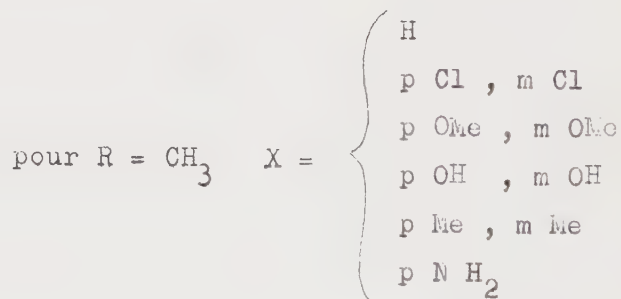
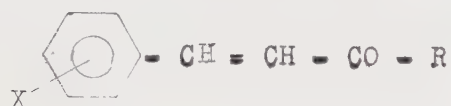
CHAPITRE CINQUIEME

COMPORTEMENT POLAROGRAPHIQUE DES CETONES α,β -ETHYLENIQUES

AROMATIQUES EN MILIEU ANHYDRE

Nous avons remarqué, lors de l'étude en milieu aqueux, que la présence d'un noyau aromatique conjugué avec le groupe $-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{C}}=\text{O}$ rend assez particulière la réduction de tels composés.

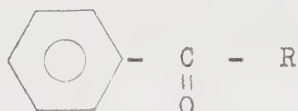
La réduction en milieu anhydre n'échappe pas à cette constatation, comme nous l'a montré la réduction polarographique dans le diméthylformamide d'un certain nombre de cétones éthyléniques aromatiques de formule générale :



Comme dans le chapitre précédent, il y a lieu de tenir compte, dans l'exposé des résultats expérimentaux, de la valeur du rapport m.

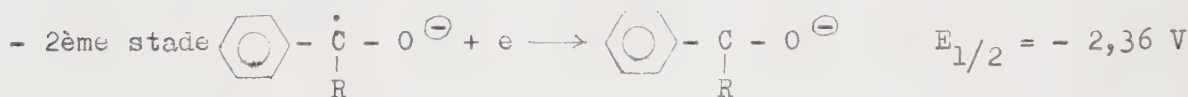
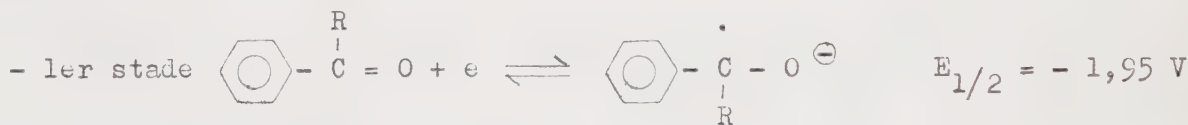
A) RAPPEL DES RESULTATS OBTENUS POUR L'ACETOPHENONE

A l'inverse des cétones aliphatiques, l'acétophénone, comme toutes les cétones aromatiques du type :

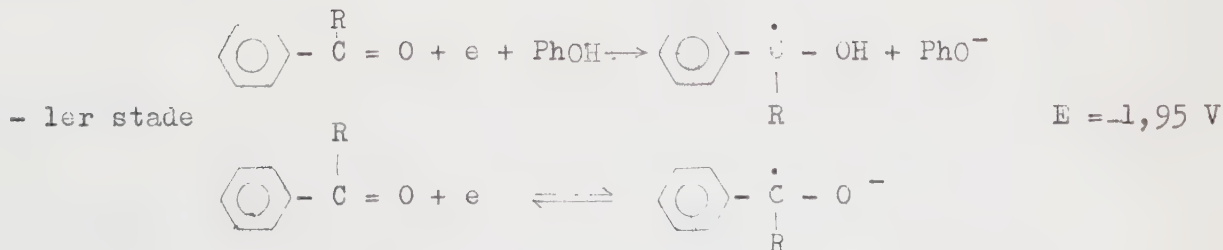


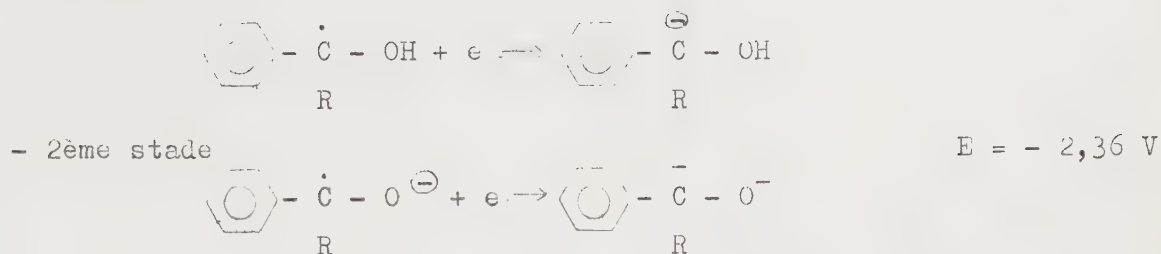
se réduit toujours en consommant deux électrons indépendamment de la concentration en phénol ajouté. Cependant, divers modes de réduction peuvent être mis en évidence pour diverses valeurs données à m. Les travaux de GIVEN et de PLOVER (32, 62) et les résultats que nous avons observés (61) nous permettent d'écrire :

Si m = 0



Si m < 1

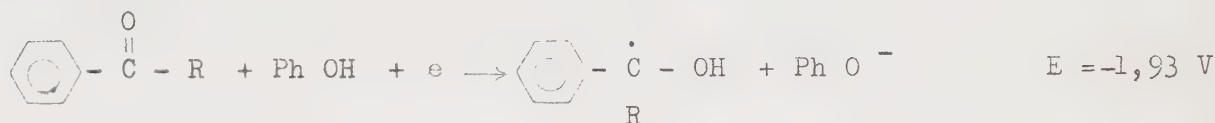




Les deux modes de réduction, pour chacun des deux stades successifs se manifestent respectivement à des potentiels sensiblement égaux.

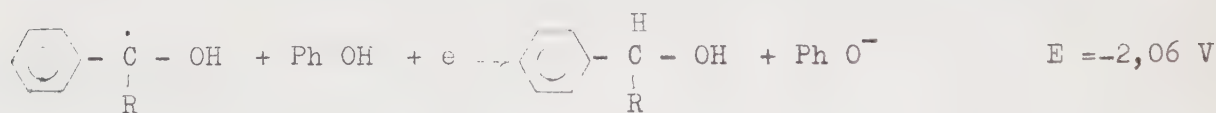
Si $1 < m < 2$

- 1er stade

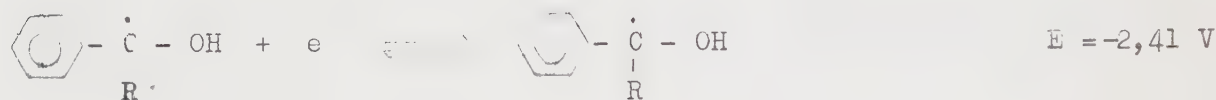


Le radical obtenu se réduit suivant un des deux stades concurrents suivants :

- 2ème stade



- 3ème stade

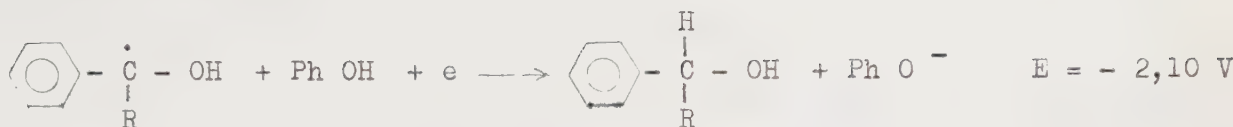


Si $m \geq 2$

- 1er stade



- 2ème stade

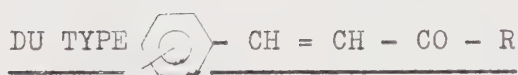


En effet, pour $m \geq 2$, il est possible d'envisager la disparition à la surface de l'électrode de tout édifice électriquement chargé. Ainsi, expérimentalement, nous observons dans ces conditions, seulement deux vagues à $1\mathcal{K}$ chacune qui fusionnent, pour $m \geq 5$ en une seule vague à $2\mathcal{K}$.

Là encore, la corrélation existant entre milieu aqueux et milieu anhydre fortement protique est bonne. Le schéma de réduction de l'acétophénone permet d'exclure, à l'électrode même une duplication entre radicaux. D'ailleurs, la présence de tels radicaux a été montrée en R.P.E. (80), à la surface même de l'électrode.

Ces résultats acquis, il nous est plus facile de comprendre le mécanisme de réduction des cétones éthyléniques aromatiques.

B) REDUCTION DES CETONES α,β -ETHYLENIQUES AROMATIQUES



Cette étude est complexe, aussi dans un but de simplification, nous avons nettement distingué les deux modes de réduction bien différents que sont la réduction en milieu aprotique ($m = 0$) et la réduction en milieu protique ($m > 0$).

Dans le premier cas, nous envisageons les problèmes posés par les duplications radicalaires, ainsi que l'isomérisation des carbanions, en milieu basique, à l'électrode.

Dans le second cas, nous mettrons en évidence, sur les courbes intensité potentiel, l'action protique du solvant.

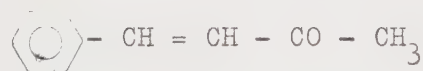
L'influence des différents substituants sur la nature des courbes, ainsi que sur les potentiels de demi-onde des stades de réduction sera enfin étudiée. Nous essaierons d'en tirer des conclusions sur la nature de la duplication radicalaire.

Enfin quelle que soit la valeur du rapport m , l'électrochimie préparative vient nous apporter un complément d'information très utile quant aux mécanismes de réactions.

Notons que, dans des conditions opératoires identiques, nos résultats ne sont pas absolument en accord avec ceux donnés par GUNLIERSEN (69), concernant la benzalacétone et la benzalacétophénone, produits pour lesquels cet auteur n'a pas observé la troisième vague.

I - Réduction en milieu aprotique

Prenons comme exemple concret, la plus simple des cétones éthyléniques de ce type, c'est-à-dire la benzalacétone :



En absence de phénol, comme dans le cas de l'acétophénone, il apparaît que si la réduction consomme aussi deux électrons, c'est en trois stades successifs. En effet, il est évident sur les polarogrammes, que le courant limite i_{d1} de la première vague est pratiquement égal à la somme des courants limites i_{d2} et i_{d3} des deux autres vagues (que nous conviendrons d'appeler vague 2 et vague 3) visibles à des potentiels beaucoup plus négatifs (tableau V (1) et Fig. V (1), p. 99 et 100).

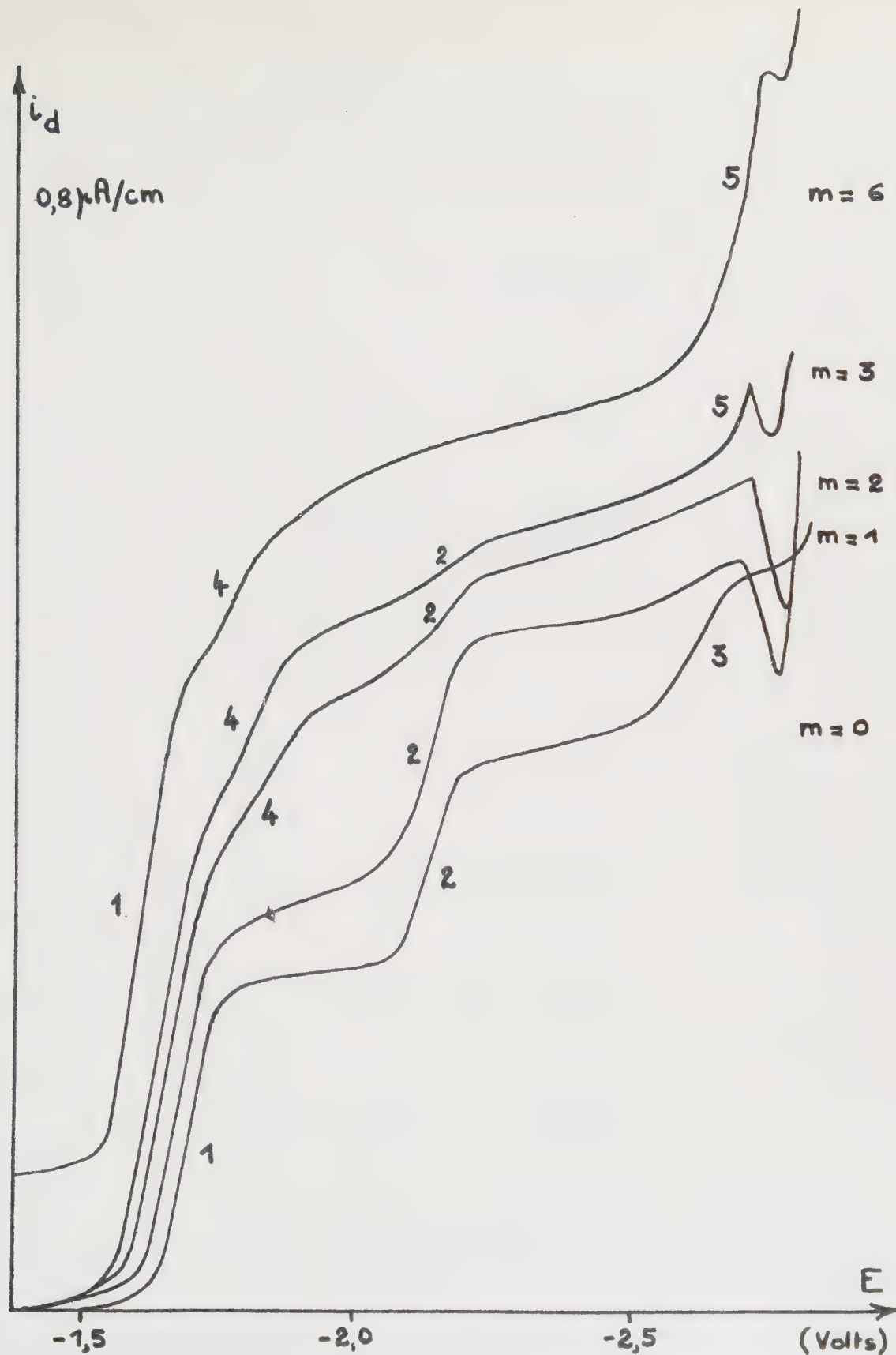


Figure V (1)

Isopropylstyrylcétone. $C = 4 \cdot 10^{-3} M$. $\theta = 1 s$. Cap. F. Courbes de polarisation pour diverses valeurs de m .

m	1ère Vague $E_{1/2} \begin{pmatrix} 1 \\ V \end{pmatrix} i_{d1} (\mu A)$	2ème Vague $E_{1/2} \begin{pmatrix} 2 \\ V \end{pmatrix} i_{d2} (\mu A)$	3ème Vague $E_{1/2} \begin{pmatrix} 3 \\ V \end{pmatrix} i_{d3} (\mu A)$	4ème Vague $E_{1/2} \begin{pmatrix} 4 \\ V \end{pmatrix} i_{d4} (\mu A)$	5ème Vague $E_{1/2} \begin{pmatrix} 5 \\ V \end{pmatrix} i_{d5} (\mu A)$
0	- 1,67	8,6	- 2,54	2,5	
0,25	- 1,66	9,3	- 2,54	1,0	
0,50	- 1,66	9,7	- 2,54	0,6	
0,75	- 1,64	10,5	- 2,54	0,4	
1,00	- 1,63	11,6	- 2,54	0,1	
1,25	- 1,62	11,3		1,9	
1,5	- 1,62	12,0		4,3	
1,75	- 1,62	12,2		5,7	
2,00	- 1,61	12,2		6,0	- 2,69 0,2
2,25	- 1,61	12,7		5,7	
2,50	- 1,61	13,0		5,8	- 2,70 1,0
3,00	- 1,61	13,1		5,7	- 2,70 3,1
3,50	- 1,60	13,6		5,4	- 2,72 3,6
4,00	- 1,61	13,6		4,7	- 2,72 4,7
4,50	- 1,62	13,9		4,5	- 2,72 6,2
5,00	- 1,62	14,3		4,1	- 2,72 7,2
					- 2,72 7,8

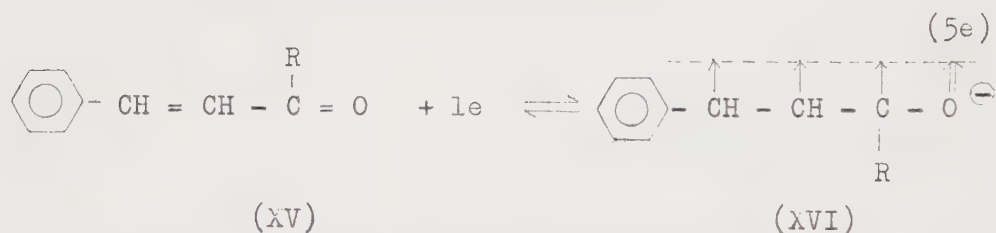
TABLEAU V (1)

Benzalacétone - $C = 4.10^{-3}$ M - Influence de m sur les courbes de polarisation obtenues.
capillaire C.

Si le courant limite de la vague (1) est bien proportionnel (*) à la concentration en cétone et à la racine carrée de la pression H de mercure du capillaire, il n'en est pas de même pour les deux autres vagues, lesquelles laissent entrevoir un caractère cinétique non négligeable. Cette cinétique sera étudiée ultérieurement (p.III). Nous pouvons cependant déjà dire que le produit de réduction, issu du premier stade existe sous deux formes différentes, elles-mêmes réductibles à des potentiels différents (vagues 2 et 3).

a) Premier stade de réduction

La cétone éthylénique fixe un électron :



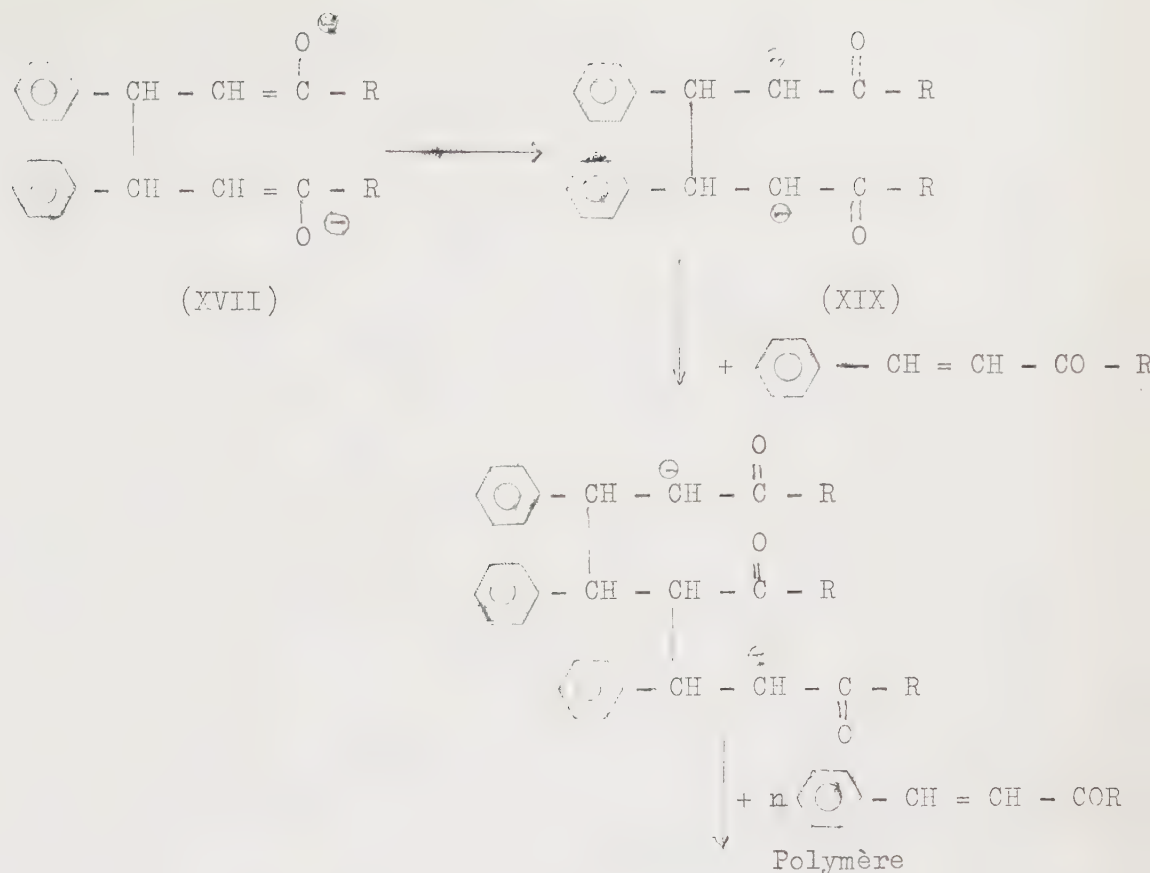
Le radical XIV, qui en résulte, peut soit demeurer stable à l'électrode, soit donner lieu à une dimérisation. Il est logique d'envisager dans ces conditions deux types distincts de duplication.

(*) En fait, la loi de proportionnalité entre le courant et la concentration n'est pas observée pour toutes les cétones éthyléniques si $C > 5.10^{-4} \text{ M}$. Une explication à ce phénomène sera donnée p.114.

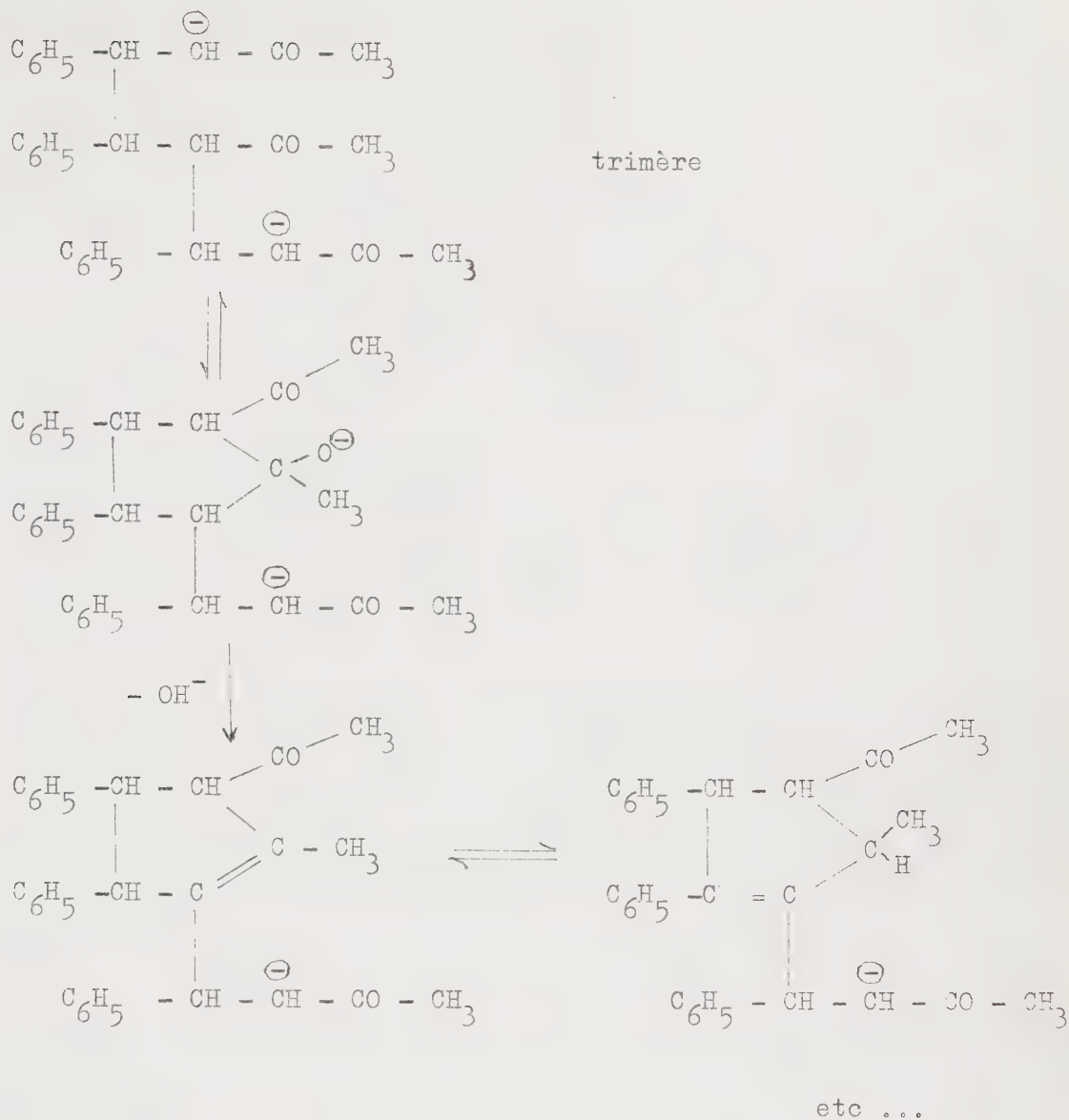
Cétone	Produits isolés	Identification troisième partie	Rendement en ξ dicétone (Mélange meso-dl)
Benzalacétone	Polymère	l	0
n. propylstyryl- cétone	ξ dicétone + polymère	q	25 %
isopropylstyryl- cétone	ξ dicétone + polymère	p	65 %
terbutyl styryl- cétone	ξ dicétone	o + n	95 %

Généralement, dans de telles conditions opératoires, l' ξ dicétone issue du diénolate XVII par arrachement de protons du solvant, précipite dans le diméthylformamide sous forme de cristaux blancs. Les manipulations utilisant l'électrode de platine dans des conditions opératoires identiques, conduisent également aux ξ dicétones.

Pour $R = CH_3$, C_2H_5 , n C_3H_7 , il se forme un polymérisat complexe, analogue à ceux obtenus par WAWZONEK et GUNDERSEN (50) pour la benzalacétone et la benzalacétophénone. Ces deux auteurs attribuent la formation de ce polymère à la réaction du diénolate (XVII') sur les molécules des cétones éthyléniques non encore réduites par réactions de MICHAEL successives :



L'électrolyse à potentiel contrôlé $E_p = 2 \text{ V}$ de la benzalacétone en milieu aprotique conduit à un composé amorphe jaune pâle ($F = 130 - 150^\circ$). Dans son spectre infrarouge, on retrouve un grand nombre de raies observées pour la dicétone correspondante (p. 177). Cependant des raies à 3546 et 3413 cm^{-1} (OH), 1667 cm^{-1} ($>\text{C} = \text{C}<$) laissent penser que le polymère est polycétonique avec cétolisation et déshydratation entre les maillons respectifs de ce polymère. Un mécanisme analogue est suggéré quand on polarographie, en milieu anhydre aprotique l'α dicétone elle-même (chapitre VI).

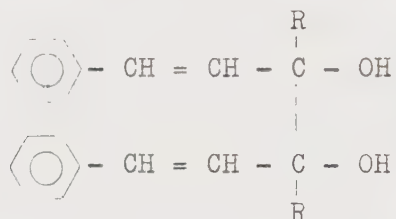


En fait, nous avons observé, lors de l'électrolyse à potentiel contrôlé de la benzalacétone, une diminution anormalement rapide du courant en fonction du temps. Ceci s'explique bien si on considère la réaction de formation du polymère dont la vitesse se superpose à celle de la réaction purement électrochimique.

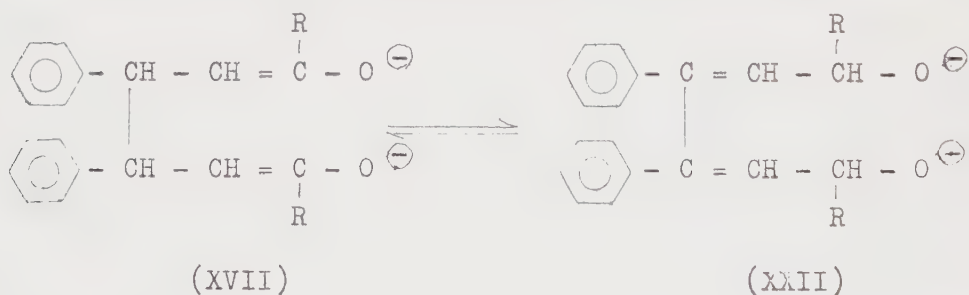
Aussi, pouvons-nous déduire de ce résultat que le groupement réduit au stade (3) est de la forme du groupement réductible dans l'alcool phényl allylique.



Pour cette raison, nous avons soigneusement, mais en vain, recherché dans les solutions électrolysées, la présence d'un dimère β

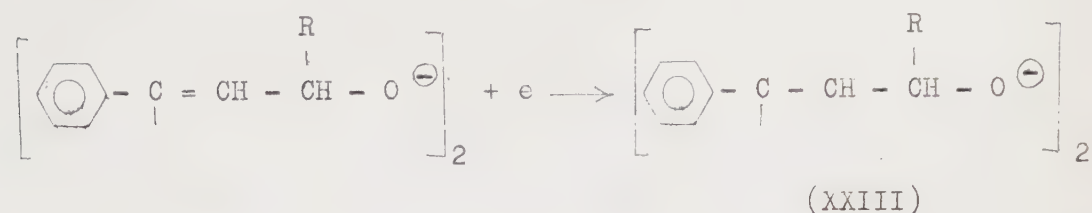


En considérant que le milieu réactionnel enveloppant l'électrode est très basique, nous pouvons envisager (63) pour le diénolate XVII, une prototropie conduisant au système le plus conjugué ; ceci est assez classique pour un système allylique. Nous mettrons d'ailleurs en évidence, chapitre VI, l'existence de ces deux formes dans le cas de la réduction des cétones diéthyléniques.



Logiquement, l'équilibre est toujours déplacé dans le sens du produit le plus réductible, donc vers le plus conjugué au fur et à mesure de l'électrolyse. Il convient d'admettre cependant que la vitesse d'isomérisation XVII $\rightleftharpoons$ XXII est plus rapide que la vitesse de diffusion.

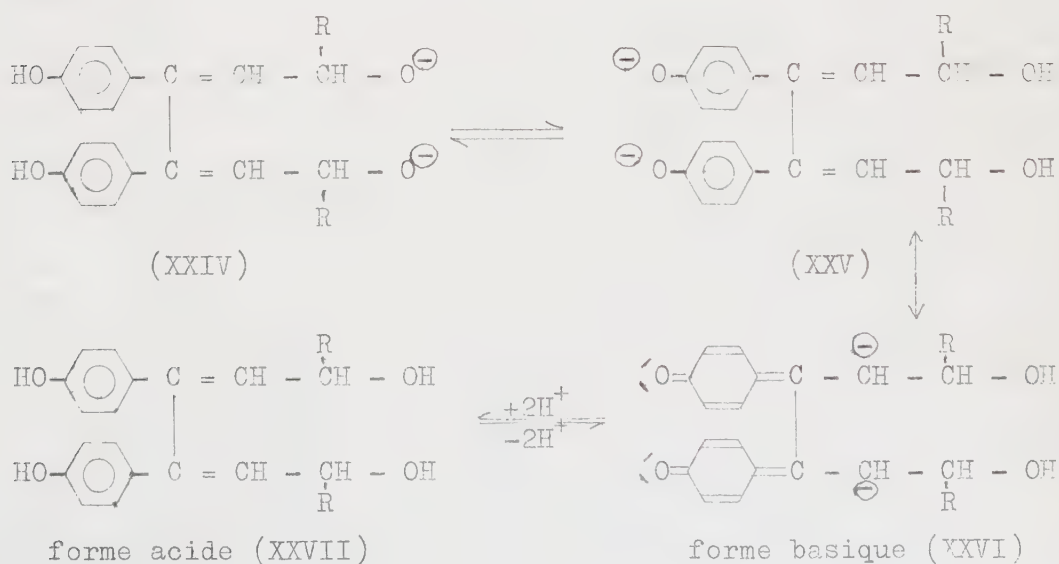
On peut donc imaginer pour ce stade de réduction la réaction :



c) Spectroscopie visible des solutions électrolysées

Dans les conditions expérimentales précédemment définies, la solution électrolysée se colore généralement de façon intense. La présence de la coloration semble liée à l'existence de carbanions issus du premier stade de réduction. On trouvera dans le tableau V (2), p.109, les bandes d'absorption correspondant au produit de réduction de plusieurs cétones éthyléniques.

Le cas des composés aromatiques parahydroxylés sera étudié ultérieurement. Cependant, nous pouvons d'ores et déjà prévoir la formation de noyaux semi-quinoniques responsables de la coloration. Ces colorants ainsi formés, se comportent comme de véritables indicateurs acide-base. Leur coloration dépend de l'acidité du milieu.

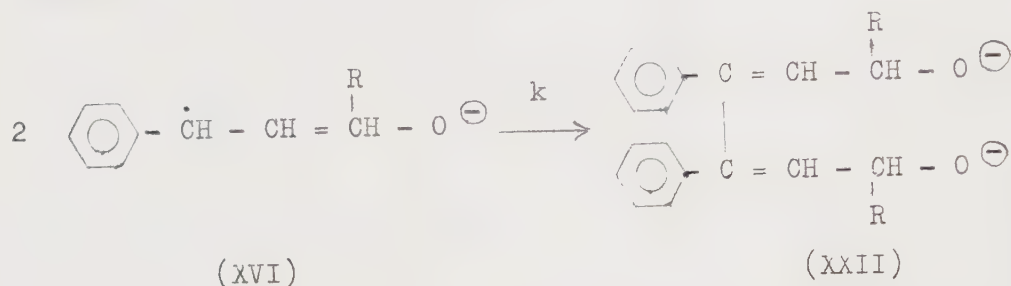


Cétone α, β -éthylénique	E appliqué (V)	Milieu anhydre Coloration	λ_{max} (m μ)	Adjonction d'eau acidulée Coloration	Retour en milieu basique
	- 1,8	rouge sang	-	incolore	non réversible
	- 1,8	aucune coloration (précipitation d'acétone)	-	incolore	-
	- 1,8	jaune intense	432	incolore	jaune
	- 1,9	vert olive	607-654	jaune	vert

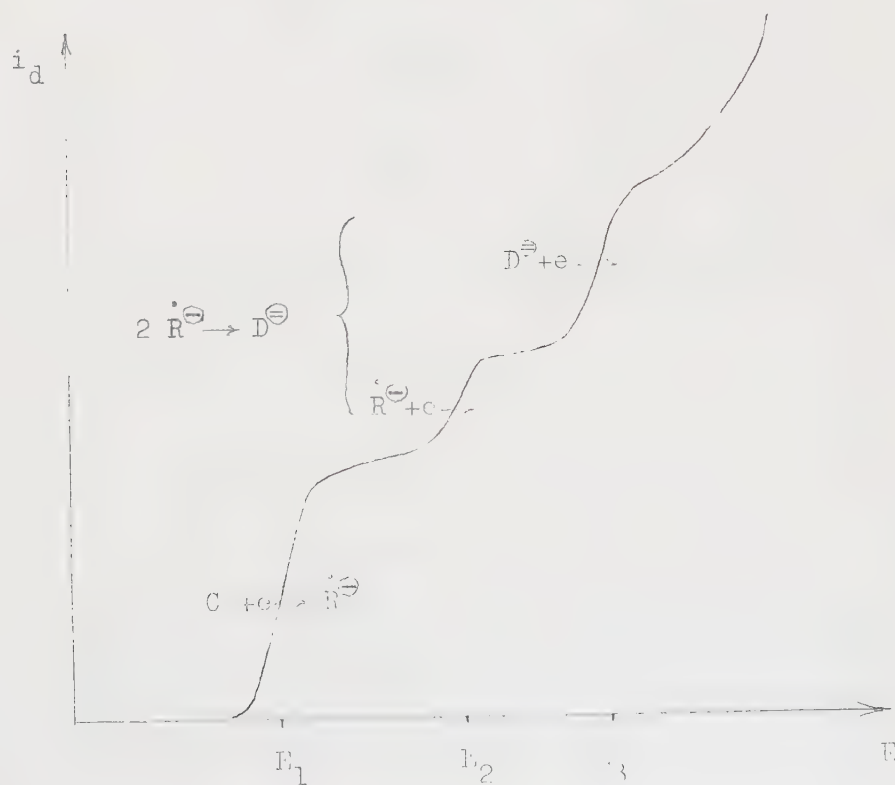
TABLEAU V (2)

d) Particularités apportées par la réaction de duplication radicalaire aux courbes de polarisation

La technique polarographique nous a permis de préciser et aussi d'étudier plus complètement la réaction de duplication radicalaire.



Afin de simplifier, nous écrirons cette réaction de dimérisation selon le schéma :

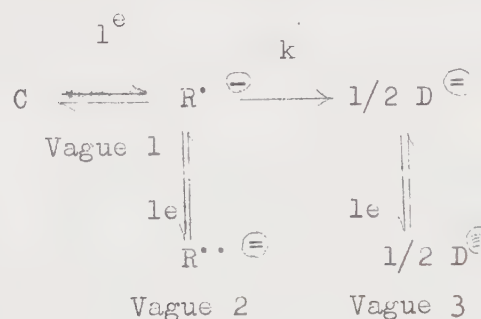


L'étude cinétique a été menée successivement grâce à deux techniques mises à notre disposition.

Nous verrons que les résultats acquis grâce à la polarographie à trois électrodes sont avant tout qualitatifs. Seule, la chronoampérométrie à variation linéaire de potentiel permettant la réduction sur une seule goutte de mercure a pu nous donner des résultats assez précis que nous avons tentés d'exploiter sur le plan purement quantitatif.

2) Polarographie classique

Rappelons que le mécanisme réactionnel peut être représenté par :



ce qui correspond à un mécanisme E.C.E assez complexe, puisque $R^{\bullet \ominus}$ et $D^{\ominus}$ sont également électroréductibles.

Nous supposerons dans cette étude :

- les trois transferts électroniques rapides,
- la réaction de dimérisation irréversible et rapide,
- les coefficients de diffusion des trois formes électroréductibles égaux (ce n'est certainement pas vrai pour $D^{\ominus}$ mais nous ferons cette approximation dans un but de simplification).

Dans les conditions de la diffusion linéaire semi-infinie, il apparaît que les concentrations des trois formes électroréductibles sont fonction de la distance x à l'électrode et du temps t ; il vient donc :

$$\frac{\partial(C)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(C)}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial(R^-)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(R^-)}{\partial x^2} - k(R^-)^2$$

$$\frac{\partial(D^-)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(D^-)}{\partial x^2} + k(R^-)^2$$

avec $(R^-) = (R^-) \exp \left[\frac{nF}{RT} (E - E_n) \right]$

E_n : potentiel normal du couple rédox R^-/R^- , en admettant que le second transfert électronique obéit à la loi de NERNST.

La résolution de ce système nous a paru évidemment très complexe car il faut tenir compte non seulement des conditions initiales et des conditions aux limites pour les vagues (1) et (2) mais aussi de la vitesse d'échange électronique au potentiel E_2 .

En tenant compte du caractère monoélectronique des trois échanges, le courant total s'écrit :

$$I_{\text{total}} = F.S.D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} + F.S.D \left(\frac{\partial R^-}{\partial x} \right)_{x=0} + F.S.D \left(\frac{\partial D^-}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (\text{XXXIV})$$

pour $t = \theta$: période de la goutte

S : surface de la goutte.

Nous pouvons remarquer, à l'exemple de SAVEANT (103), que pour $k\theta \longrightarrow \infty$, l'échange global est biélectronique. En effet, le courant limite total d'un mécanisme E.C.E pur s'exprime par :

$$I_{\text{total}} = a.F.m^{2/3}.\theta^{1/6}.D^{1/2}.(C)_s \cdot [n_1+n_2(1-\exp(-k\theta))]$$

a : constante de proportionnalité
(XXXV)

Si $n_1 = n_2 = 1$ électron, et $k\theta$ grand, I_{total} devient :

$$I_{\text{total}} = 2(a.F.m^{2/3}.\theta^{1/6}.D^{1/2}.(C)_s) \quad (\text{XXXVI})$$

permettant d'écrire (cas particulier d'une très faible stabilité de $R^{\ominus}$)

$$i_{d1} = i_{d2} + i_{d3}$$

Cette relation est assez bien vérifiée dans l'ensemble, pour les cétones α,β -éthyléniques étudiées.

Inversement, si le produit $k\theta$ est petit (plus grande stabilité de $R^{\ominus}$), le courant limite de la vague 3 s'écrit selon ALBERT et SHAIN (104).

$$i_{d3} = a.F.D^{1/2}.(C)_s.m^{2/3}.\theta^{7/6} \quad (\text{XXXIII})$$

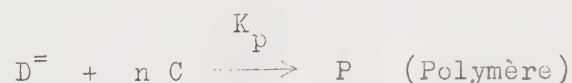
Dans ce cas, on sait que la variation du courant avec la pression de mercure est en $1/\sqrt{H}$.

Expérimentalement, tableau V (5), p.II7, nous pourrions observer :

- que la vague (2) est purement cinétique,
- que la vague (3) décroît, assez faiblement d'ailleurs, pour la benzalacétone. Néanmoins, l'expression (XXXIII) est beaucoup mieux vérifiée pour la styrylisopropylcétone dont on montrera ultérieurement (p.140) la plus grande stabilité de son radical anion).

La variation de la concentration $(C)_s$ est également très intéressante : elle met en évidence deux phénomènes déjà décrits :

- d'une part, dans la réaction de polymérisation,



la vitesse est une fonction croissante de la concentration en cétone à l'électrode. En d'autres termes, la loi d'ILKOVIC :

$i_{dl} = K \cdot (C)_s$ n'est vérifiable que pour $(C)_s$ très faible. De ce fait, l'impossibilité de pouvoir calculer les coefficients de diffusion est évidente (tableau V (3), p.II5).

Cependant, si le radical est assez stable, ne donnant par conséquent que peu de dimère $D^{\cdot}$, la réaction de polymérisation devient lente et peut être négligée. La tableau V (4), p.II6, relatif au cas de la styryl isopropylcétone, montre que l'on peut alors appliquer la loi d'ILKOVIC.

- d'autre part, d'après l'expression cinétique précédemment énoncée, il est clair que la concentration relative du radical

$$\frac{(R^{\cdot})_0}{(C)_0}$$

$(C)_s \cdot 10^{-3} M$	$i_{d1} (\mu A)$	i_{d1}/C	$i_{d2} (\mu A)$	i_{d2}/C	$i_{d3}^{(*)} (\mu A)$
0,8	0,98	1,22	0,74	0,92	0
1,6	1,64	1,02	0,96	0,60	1,8
2,4	2,32	0,96	1,32	0,55	3,1
3,2	2,96	0,92	1,52	0,47	3,7
4,0	3,50	0,88	1,76	0,44	4,5
6,0	5,10	0,85	2,55	0,42	5,2
8,0	6,50	0,81	3,02	0,38	7,7
10,0	7,70	0,77	3,36	0,34	9,4

TABLEAU V (3)

Styrylisobutylcétone : $C_6H_5 - CH = CH - CO - CH_2 - CH (CH_3)_2$. $m = 0$

Variation de i_{d1} , i_{d2} et i_{d3} en fonction de la concentration en polarisant. Θ imposée : 1 s. Capillaire E.

(*) Dans le cas d'une période imposée courte, on observe une croissance anormale de la vague (3). Dans ces conditions, on a toujours expérimentalement : $i_{d1} < i_{d2} + i_{d3}$

$(c)_s \cdot 10^{-3} M$	$i_{d1} (\mu A)$	i_{d1}/c	$i_{d2} (\mu A)$	i_{d2}/c	$i_{d3} (\mu A)$	i_{d3}/c
0,8	0,88	1,10	0,88	1,10	-	-
1,6	1,88	1,17	1,40	0,87	0,80	0,50
2,4	2,68	1,16	1,76	0,73	1,28	0,53
3,2	3,40	1,06	2,28	0,71	1,72	0,54
4,0	4,08	1,02	2,68	0,67	2,08	0,52
4,8	4,56	0,95	3,36	0,70	2,40	0,50
5,6	5,52	0,98	3,42	0,61	2,94	0,52
8,0	8,32	1,04	4,8	0,60	4,72	0,59

TABLEAU V (4)

Styrylisopropylcétone - $C_6H_5 - CH = CH - CO - CH(CH_3)_2$. $m = 0$.

Variation de i_{d1} , i_{d2} , et i_{d3} en fonction de la concentration.

θ imposée de 1 seconde. Capillaire E.

$H(\text{cm})$	$\sqrt{H}$	$i_{d1} (\mu\text{A})$	$i_{d1}/\sqrt{H}$	$i_{d2} (\mu\text{A})$	$i_{d2}/\sqrt{H}$	$i_{d3} (\mu\text{A})$	$i_{d3}/\sqrt{H}$
65	8,06	11,3	1,40	2,0	0,25	10,2	1,26
60	7,75	10,8	1,39	2,1	0,27	10,0	1,29
55	7,42	10,3	1,39	2,0	0,27	9,7	1,30
50	7,07	9,8	1,39	2,0	0,28	9,3	1,32
45	6,71	9,3	1,38	2,0	0,30	8,8	1,31
40	6,32	8,8	1,39	2,0	0,31	8,2	1,30
35	5,91	8,2	1,39	2,0	0,34	7,7	1,30
30	5,47	7,6	1,39	2,0	0,36	7,3	1,34
25	5,0	7,0	1,40	2,0	0,40	6,8	1,36

TABLEAU V (5)

Benzalacétone . $m = 0$. $(C)_s = 4.10^{-3}$ M. Variation des courants limite en fonction de la pression de mercure H. Capillaire F.

sera d'autant plus grande que la concentration $(C)_s$ sera plus faible. Ceci établit que la réaction conduisant à la disparition du radical XVI est bien d'un ordre supérieur à 1. Les tableaux V (3) et V (4), p. II5-6, dans lesquels nous avons porté les valeurs $i_{d2}/(C)_s$ mettent en évidence ce fait théorique.

β) Voltamétrie à variation linéaire de potentiel

L'emploi de cette technique nous permet de négliger l'existence de la polymérisation pour des vitesses de balayage v assez rapides : en effet, la loi fondamentale

$$i_{pl} = K_o \sqrt{v}$$

est généralement vérifiée si $v \gg 1$ volt/s.

En remarquant que les pics (1), (2) et (3) sont nettement séparés (Figure V (5), p.126), nous pouvons définir le temps t , correspondant à la réaction de dimérisation, par la relation

$$t = \frac{|E_1 - E_2|}{v}$$

On admettra donc qu'au potentiel de pic E_1 , la concentration de dimère à l'électrode est nulle. Le passage du spot à ce potentiel fixe le temps $t = 0$. De même, au potentiel E_2 , on considérera la réduction du radical $R^{\oplus}$ complète et instantanée. Nous avons admis précédemment que la vitesse d'échange électronique était rapide.

En définissant les concentrations à l'électrode (indice 0)

$(R^-)_0$: concentration des radicaux XVI au temps t

$(R^-)_0$: concentration des radicaux XVI au temps $t = 0$

$(2x)_0$: concentration molaire du dimère XXII au temps t .

nous pouvons écrire la cinétique de cette réaction du second ordre

$$\frac{dx}{dt} = - \frac{d(R^-)_o}{dt} = k (R_o - x)_o^2 \quad (\text{XXXVII})$$

L'intégration permet donc de poser :

$$kt = \frac{(x)_o}{(R_o^- - x)_o (R_o^-)_o} \quad (\text{XXXVIII})$$

Si l'on remarque que les courants de pics i_{p1} et i_{p2} sont directement proportionnels aux concentrations à l'électrode :

$$i_{p1} = K_1 (C)_s = K_1 (R_o^-)_o \quad (\text{XXXIX})$$

$$i_{p2} = K_1 (R_o^- - x)_o \quad (\text{XL})$$

nous pouvons poser la relation :

$$i_{p2} = \frac{K_1 (C)_s}{1 + tk (C)_s} \quad (\text{XLI})$$

Compte tenu des approximations faites sur la nature de la réduction, on remarque que la loi d'ILKOVIC n'est plus vérifiée pour le pic (2). Théoriquement, la fonction $i_{p2} = f(C)_s$ est une branche d'hyperbole. Cette variation hyperbolique peut se ramener à une fonction linéaire :

$$i_{p2} = K'_1 (C)_s \quad (\text{XLII})$$

si le produit $tk(C)_s$ est petit devant 1. Nous vérifions expérimentalement les relations (XLI) et (XLII), (Figure V (2), p.120).

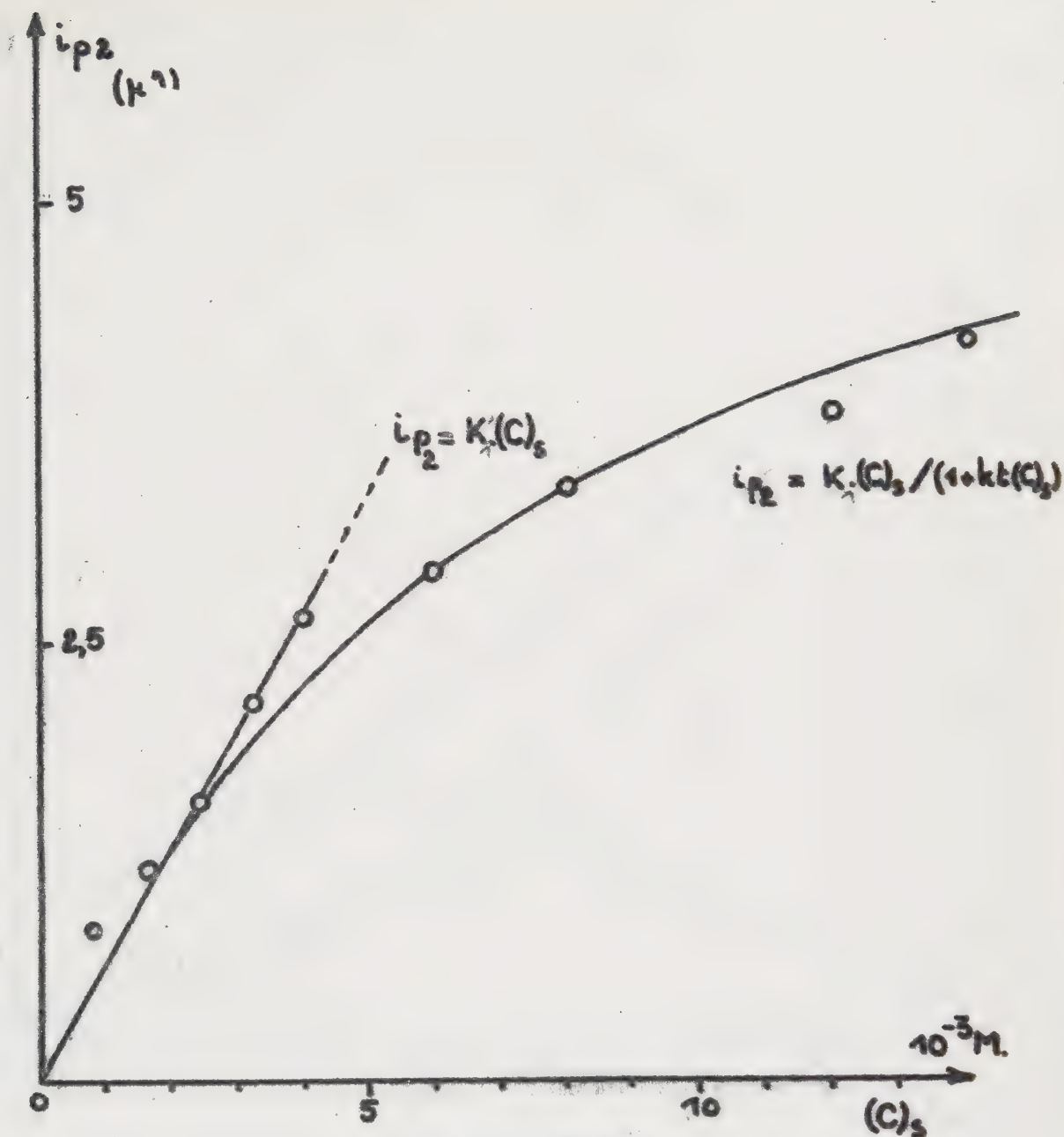


Figure V (2)

Benzalacétone.. $v = 0,25 V/s$. $m = 0$.
 variation du courant de pic (réduction du radical $C^{\bullet}$) en
 fonction de la concentration.

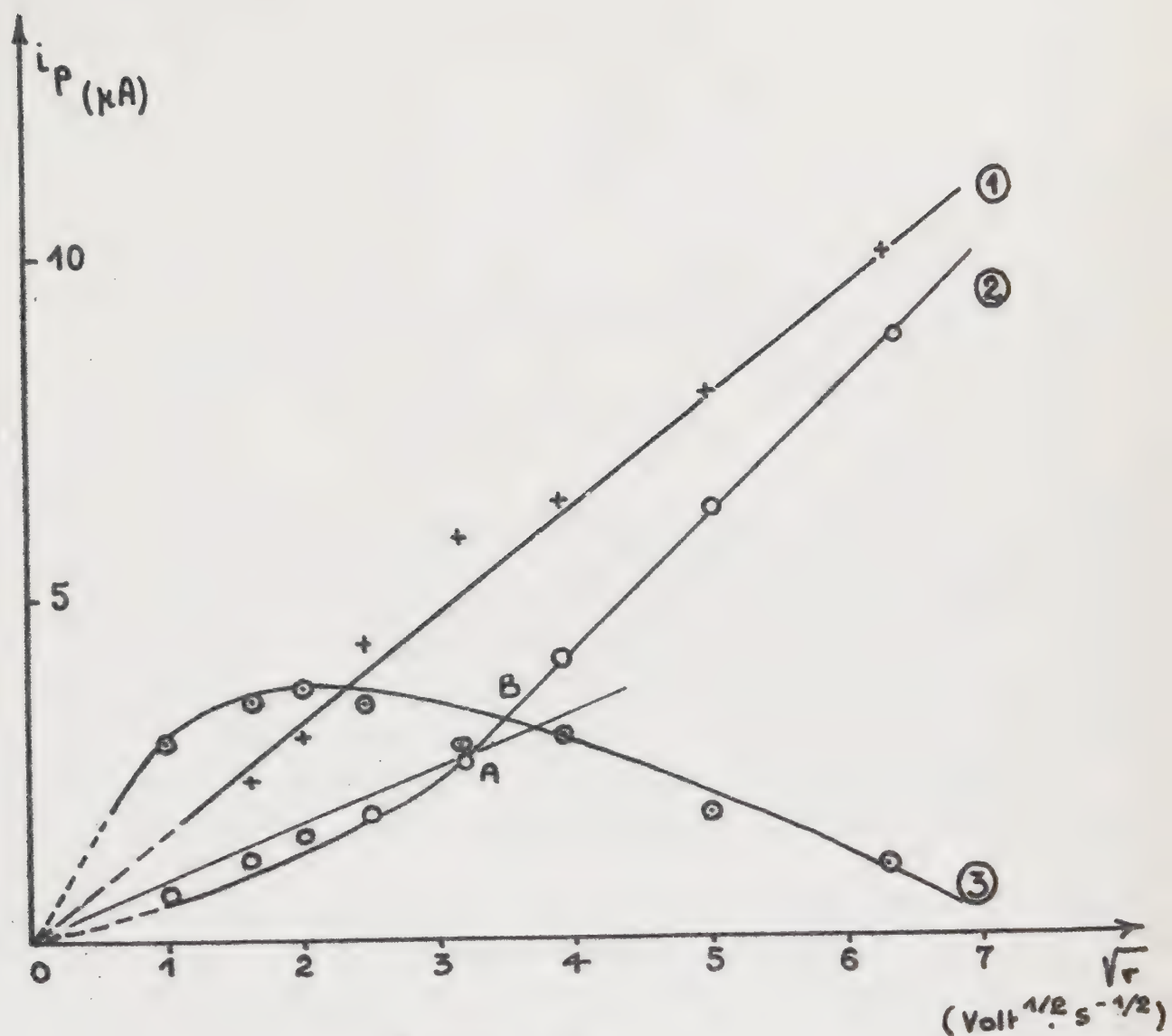


Figure V (3)

Benzalacétone. $(C)_s = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. $m = 0$.

Variation des courants de pic, en fonction de la vitesse de balayage pour les trois stades de réduction.

La variation de la vitesse de balayage v est également très intéressante. Les trois fonctions :

$$\begin{aligned} i_{p1} &= f_1 (v^{1/2}) \\ i_{p2} &= f_2 (v^{1/2}) \\ i_{p3} &= f_3 (v^{1/2}) \end{aligned}$$

sont portées figure V (3), p.121, dans le cas précis de la benzalacétone. L'examen de ces variations montre nettement que la loi fondamentale :

$$i_{p1} = K_0 \sqrt{v}$$

n'est vérifiée que pour le premier pic. Le caractère apparemment anormal des fonctions f_2 et f_3 est facilement explicable par l'existence de la dismutation : la concentration du radical $R^\bullet$ est d'autant plus grande que v est grand, c'est-à-dire que le temps réactionnel t est petit. Par contre la concentration du dimère $D^\bullet$ passe par un maximum puis décroît et tend vers 0 si $v \rightarrow \infty$. Dans certains cas ($R^\bullet$ relativement stable), le pic (3) peut disparaître pour de faibles valeurs de v (Fig. V (4), p.123).

En nous reportant à la figure V (3), il est possible de définir théoriquement le point B, commun aux deux fonctions $i_{p2} = f_2 (v^{1/2})$ et $i_{p3} = f_3 (v^{1/2})$. Pour une vitesse v_B , nous avons :

$$i_{p2} = i_{p3}$$

Il y a donc, dans ces conditions, autant de radicaux que de dimères à la surface de l'électrode. Le temps t_B ainsi défini est le temps de demi-réaction.

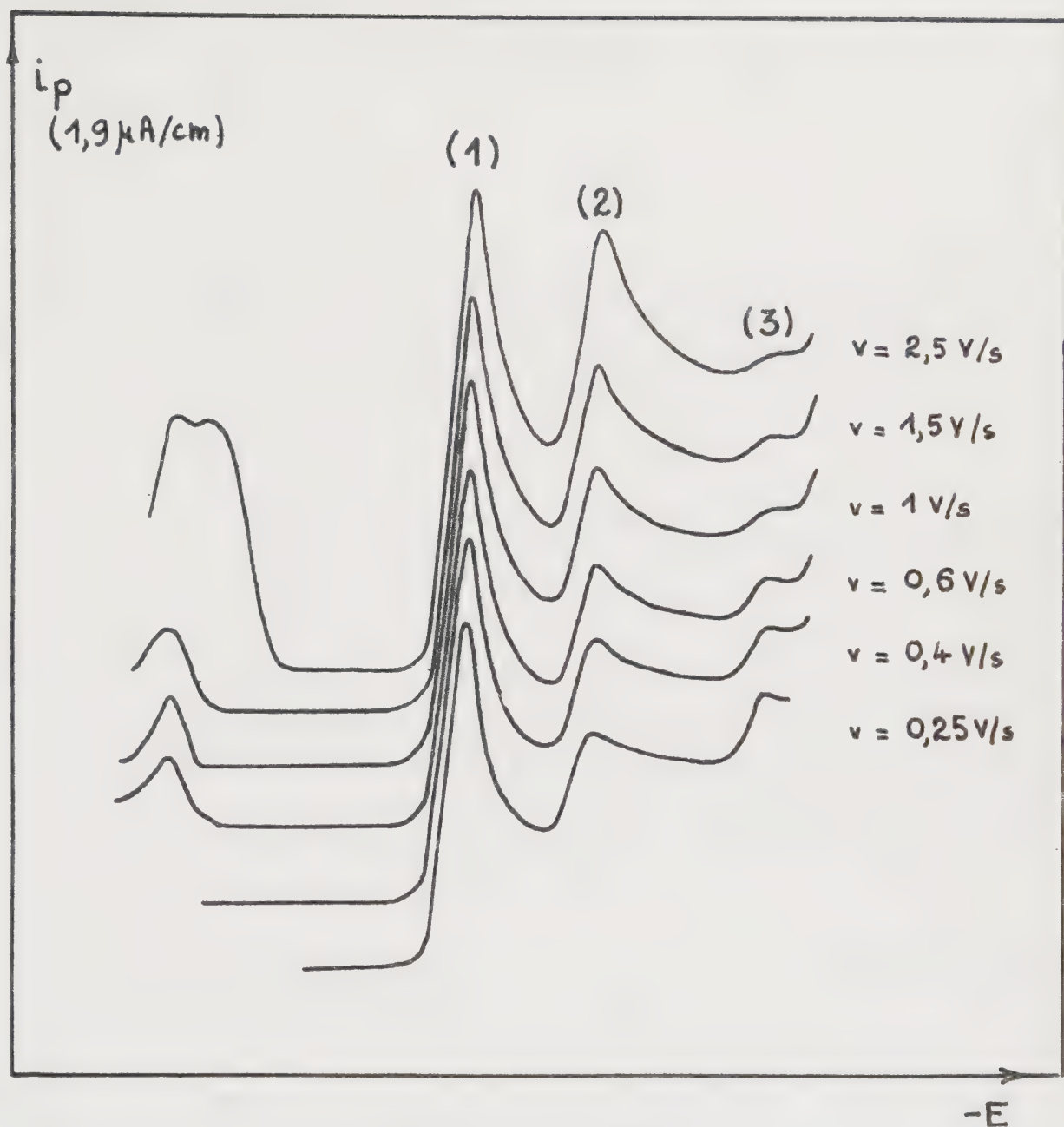


Figure V (4)

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. $(\text{C})_s = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. $t = 2 \text{ s}$.

Influence de la vitesse de variation de potentiels sur les courbes de polarisation.

$$(R_o^- - x)_o = \frac{(R_o^-)_o}{2} \quad (\text{XLIII})$$

ce qui conduit naturellement à poser d'après (XXXVIII)

$$k = \frac{1}{t_B (R_o^-)_o} \quad (\text{XLIV})$$

N.B. - En fait, pour définir le temps de demi-réaction, il est préférable d'utiliser le point A commun aux courbes :

$$i_{p1} = 1/2 f_1 (v^{1/2}) \text{ et } i_{p2} = f_2 (v^{1/2}).$$

Ceci pour deux raisons :

- 1) pour des vitesses de balayage v assez faibles, il est alors impossible de négliger la croissance de la goutte. Nous aurons toujours dans ces conditions :

$$i_{p2} + i_{p3} \gg i_{p1}$$

- 2) nous avons supposé que la vitesse d'isomérisation XVII $\rightleftharpoons$ XXII était rapide (voir p.107). Cependant, pour des vitesses de balayage élevées, il est possible qu'elle devienne déterminante ; ainsi, il apparaît que i_{p3} n'est plus proportionnel à la concentration totale de dimère $(D^-)_o$.

Le calcul de k impose la connaissance de la concentration des radicaux $R^\bullet$ $\subset$ au temps $t = 0$. Nous avons :

$$i_{p1} = K_1 (C)_s = K_1 (R_o^-)_o$$

K_o est la constante de proportionnalité définie p.12 :

$$K_1 = 0,0242 \cdot F \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{2/3} \cdot v^{1/2}$$

soit, en simplifiant :

$$K_1 = A \cdot v^{1/2} \quad (\text{XLV})$$

Il vient donc :

$$k = \frac{A \cdot v^{1/2}}{|E_1 - E_2| \cdot i_{pl}} \quad (\text{XLVI})$$

Le calcul de k, compte tenu des approximations faites, est possible. Dans le cas de la benzalacétone, nous avons trouvé :

$$k \simeq 60 \cdot 10^6 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Nous utiliserons surtout la théorie que nous venons d'exposer à une étude comparative des réactions de dimérisations, pour un grand nombre de cétones éthyléniques aromatiques. Ceci est possible en remarquant que $|E_1 - E_2|$ est constant, avec une bonne précision pour toutes les cétones étudiées (Fig. V (9), p.149). Nous pouvons donc donner une signification plus particulière au temps de demi-réaction, inversement proportionnel à k.

$$k = \frac{Q'}{t^{1/2}} = \frac{v}{Q} \quad (\text{XLVII})$$

Q et Q' : constantes de proportionnalité
pour une même concentration
molaire.

Enfin, la technique oscillopolarographique, au moyen d'un balayage triangulaire (réduction suivie d'une oxydation) permet de vérifier cette théorie de la dimérisation. Fig.V(5) p.126. Par processus d'oxydation, on observe un pic dont l'intensité $i_{pl(ox)}$ dépend elle aussi anormalement de la vitesse de balayage. Le caractère irréversible de la dimérisation, généralement admis (19), est ici affirmée. KEMULA (68) donne cependant des preuves de la réversibilité de la dismutation.

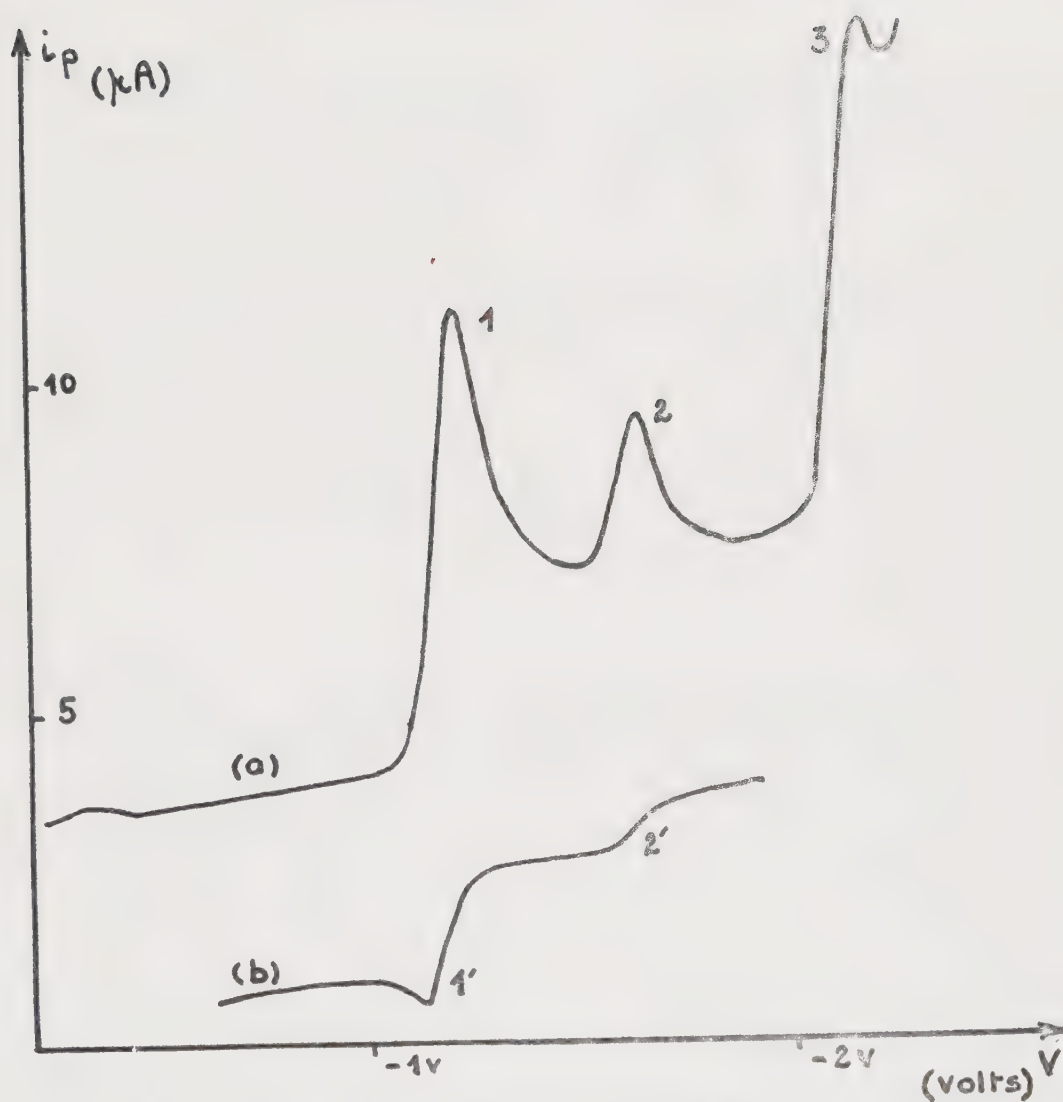


Figure V (5)

Isobutylstyrylcétone. $(C)_S = 4 \cdot 10^{-2} M$. $v = 1V/s$.
Réversibilité des pics obtenus.

(a) : réduction

(b) : oxydation

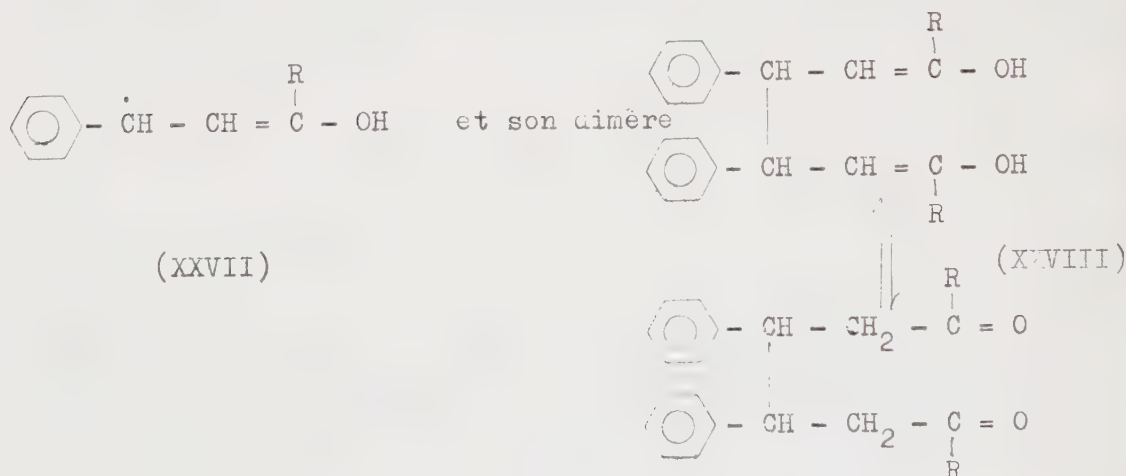
II - Réduction des cétones α, β -éthyléniques en milieu protique ($m \geq 0$).

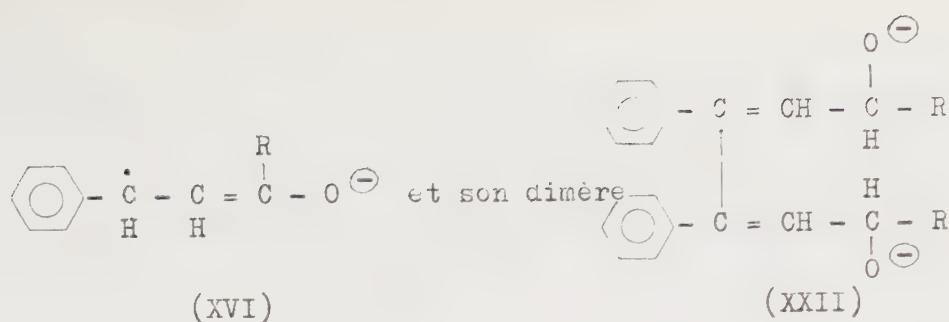
La présence des protons dans la solution électrolysée aura comme effet immédiat de faire diminuer la concentration des carbanions à la surface de l'électrode ; à cela, trois conséquences importantes :

- l'absence d'isomérisation par prototropie en milieu basique, des dimères formés : la vague 3 diminue et disparaît avec l'augmentation de concentration de donneur de protons.
- la réaction de polymérisation verra sa vitesse diminuer, puis devenir nulle : les courants de diffusion i_{dl} augmenteront de façon très sensible.
- la formation d'un diénol (ou d'une dicétone) réductible si le milieu est suffisamment protique.

a) $m < 1$

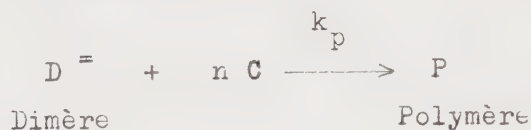
Dans ces conditions, nous pourrions prévoir à l'électrode, la présence simultanée de 4 produits, consécutifs au premier stade.





Seuls, les produits XXVII, XVI et XXII sont réductibles en milieu très faiblement protique. Nous observons un nombre croissant de vagues de réduction avec cependant le rapport $\frac{\sum i_d}{i_{dl}}$ en nette diminution (Fig. V (1), p. 99). Cela s'explique en remarquant que la concentration du dimère XXVIII non réductible croît avec m.

L'augmentation de i_{dl} avec m est nette. En effet, la présence plus faible de carbanions à l'électrode entraîne la disparition de la réaction de polymérisation.



Ainsi, pour m suffisamment grand, la totalité des molécules de cétones $\alpha\beta$ -éthyléniques C, présentes à l'électrode sont réduites. La loi d'ILKOVIC

$$i_{dl} = k \cdot (C)_s$$

est alors bien observée.

Notons également que la vague 3, correspondant au dimère isomérisé XXII, diminue. Ce fait est en accord avec la raréfaction progressive des carbanions. Pour $m > 1,2$, elle a pratiquement disparu.

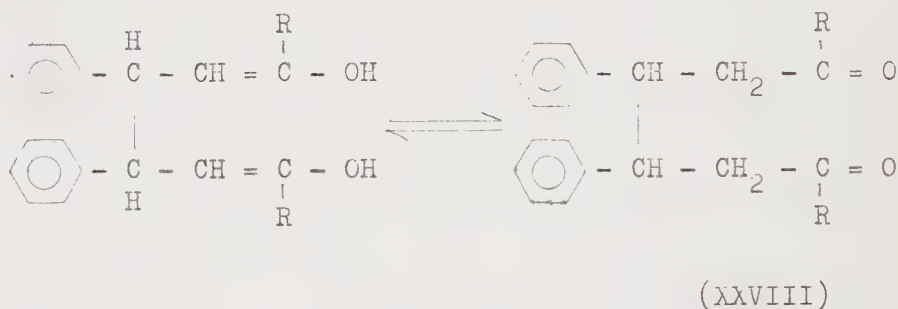
b) $m > 1$

Si la concentration des protons disponibles augmente suffisamment, on enregistre, ce qui est logique, la disparition totale des carbanions. Les edifices (XVI) et (XXII) n'existent plus.

Seuls subsisteront donc, après le premier stade de réduction :

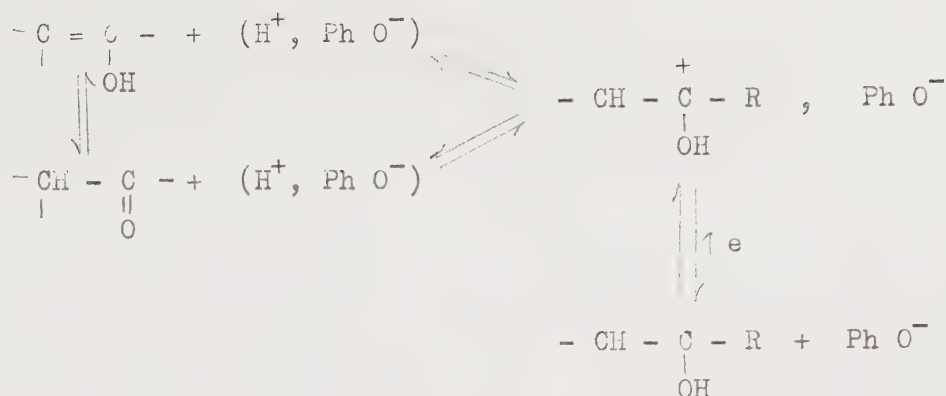


et ses dimères



Nous voila donc ramenés au probleme de dimérisation de radicaux à l'électrode. Ici, cependant, le milieu est protique. L'étude cinétique de dimérisation devra tenir compte de la cinétique de protonation préalable du groupe énol.

Nous savons que le groupe énol (ou carbonyle), dans des conditions expérimentales identiques, est réductible (voir p.15), en exigeant pour sa réduction un excès important de phénol. Il se protone selon les équilibres :



Ainsi, pour m suffisamment grand, nous observons une vague (5) de courant de diffusion croissant avec la concentration en phénol. La valeur du potentiel de demi-onde (de l'ordre de $-2,70$ V), ainsi que les résultats obtenus en électrochimie préparative (qui conduit dans tous les cas, après le premier stade, à une ξ dicétone) permettent de supposer que l'on est ici en présence de la réduction du groupement carbonyle.

m	E (Hg)	Coloration rouge	Produits obtenus	Rendement en Dicétone
0	- 2,1V	oui	Polymère	0
0,5	- 1,8V	oui	Polymère + ξ dicétone	6 %
1	- 1,8V	non	Polymère + ξ dicétone	25 %
4	- 1,8V	non	dicétone	48 %

La réduction à potentiel contrôlé de la benzalacétone permet de vérifier que le rendement en dicétone est une fonction croissante de m . Le sel de fond employé est l'iodure de tétrabutylammonium. L'acide faible est l'acide acétique. L'insolubilité dans l'éther de la dicétone (aiguilles blanches, $F = 154 - 155^\circ$) rend cette expérience assez facile.

C) APPLICATION DES EQUATIONS DE HAMMETT ET DE TAFT AUX

BENZALACETONES SUBSTITUEES ET AUX STYRYLALCOYLKETONES

La nécessité de mieux connaître la réaction de dimérisation (dans la mesure où l'énergie libre d'activation de cette réaction quand elle est rapide influe sur les potentiels de demi-onde) et de vérifier sa spécificité (conduisant à des β -dicétones), nous a amené à étudier un nombre assez important de cétones α,β -éthyléniques aromatiques. Les courbes de polarisation de certaines d'entre elles nous paraissant présenter des particularités, il était intéressant d'utiliser les équations de HAMMETT et de TAFT. Tout d'abord, nous avons relié l'effet électronique (effet inductif et effet de conjugaison) des substituants du noyau aromatique (série $X-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$) puis l'effet polaire et stérique des substituants alcoylés R (série $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{R}$), aux vitesses spécifiques de dimérisation des radicaux formés au cours de l'électrolyse pour $m = 0$ et $m > 1$. Enfin, les potentiels de demi-onde des différents stades de réduction ont fait l'objet d'une étude utilisant l'équation de HAMMETT modifiée. L'applicabilité de ces équations permettent de confirmer les mécanismes de réaction développés au cours de ce chapitre.

I - Etude cinétique en milieu aprotique

a) Equation fondamentale

On sait que l'équation de HAMMETT peut permettre de calculer une constante de vitesse k , relative à un groupement X fixé sur un noyau aromatique, substitué en meta ou en para.

Pour la réaction de dimérisation



elle s'écrit :

$$\log k_x = \log (k_o)_x + \rho \sigma \quad (\text{XLIX})$$

- $(k_o)_x$: correspond au terme non substitué de la série
- ρ : est une constante spécifique de la réaction de dimérisation considérée.
- σ : caractérise le substituant fixé sur le noyau aromatique.

L'effet polaire des substituants alcoylés R, directement fixés sur la chaîne aliphatique, peut également influencer dans une large mesure les vitesses de dimérisation. Nous étudierons la série -CH=CH-CO-R, en négligeant l'effet de résonance, lorsque le groupement R n'apporte aucune conjugaison supplémentaire ; R sera donc un groupe alcoyle saturé.

On utilisera alors l'équation de TAFT :

$$\log k_R = \log (k_o)_R + \rho^* \sigma^* \quad (\text{L})$$

- $(k_o)_R$: correspond au terme méthyle de la série
- ρ^* : constante qui caractérise la réaction considérée
- σ^* : caractérise l'effet polaire et stérique du substituant R. Nous utiliserons les valeurs données par TAFT (72).

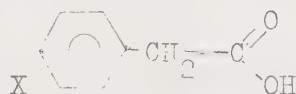
b) Problème posé par le choix de σ^*

Le σ^* généralement utilisé est défini à partir de la dissociation dans l'eau des acides benzoïques substitués (valeurs données par HAMMETT (70) et JAFFE (71)).

La participation de groupements donneurs (en position para notamment) pour conduire à des formes en résonance :



peut justifier la définition d'une autre classe de σ à partir de l'ionisation des acides benzyliques (101)



En considérant comme "normal" l'effet des substituants, nous utiliserons donc, dans notre étude cinétique, les valeurs σ ainsi définies.

c) Application pratique

En fait, nous avons vu qu'il était difficile de calculer k avec une bonne précision, à partir de la relation (XLVI)

$$k = \frac{A \cdot v^{3/2}}{(E_1 - E_2) \cdot i_{p1}} \quad (\text{XLVI})$$

établie précédemment p.125. Nous préférons la simplifier et l'utiliser sous une forme plus générale :

$$k = \frac{v}{Q} \quad (\text{XLVII})$$

Pour le terme non substitué de la série, nous pouvons écrire :

$$k_0 = \frac{v_0}{Q}$$

ce qui conduit naturellement à l'égalité :

$$\frac{k_o}{k} = \frac{v_o}{v} \quad (\text{XLVIII})$$

Les équations de HAMMETT et de TAFT peuvent donc s'écrire aussi :

$$\log \frac{(v_o)_x}{v_x} = - \rho \sigma \quad (\text{LI})$$

$$\log \frac{(v_o)_R}{v_R} = - \rho^* \sigma^* \quad (\text{LII})$$

L'étude de la validité des équations de HAMMETT et de TAFT peut donc être faite directement à partir des vitesses de balayage qui correspondent aux temps de demi-réaction.

d) Calcul d'erreur

L'expression donnant k étant de la forme

$$k = \frac{A \cdot v^{1/2}}{|E_1 - E_2| \cdot i_{pl}} \quad , \quad v = \frac{v}{Q} \quad ,$$

on voit que le calcul de k, à partir de v doit tenir compte de l'erreur relative commise sur la constante Q.

$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\Delta v}{v} - \frac{\Delta Q}{Q}$$

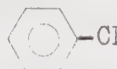
Notons que l'imprécision sur Q peut être importante ; c'est pour cette raison que nous l'avons éliminée, dans le calcul d'erreur par la méthode des moindres carrés, en calculant directement, grâce à l'expression :

$$\log \frac{v_0}{v} = \dots$$

la pente de la droite ρ , le coefficient de corrélation r et la déviation standard s . (r et s permettent de juger de la précision des mesures et de la validité de la loi de HAMMETT). Cette méthode permettra d'éliminer ainsi les erreurs relatives plus importantes, faites sur k et k_0 , en évitant d'introduire d'autres données expérimentales. On admettra cependant que Q est constant pour toutes les cétones étudiées, en considérant les coefficients de diffusion très peu différents, ce qui est légitime, car les masses molaires sont très voisines.

e) Résultats

Nous avons ainsi étudié les benzalacétones substituées en 4 par les groupements méthyle, méthoxy, amino, chloro, et en 3 par les groupements méthyle, méthoxy et chloro (*).

Les alcoylstyrylcétones -CH=CH-CO-R ont également été polarographiées dans les mêmes conditions, avec R : méthyle, éthyle, propyle, isobutyle, n.-hexyle, isopropyle et terbutyle.

Les valeurs de v_x et v_R , pour ces deux séries sont consignées dans les tableaux V (6) et V (7) p.138-139.

(*) Le choix des substituants du noyau est assez limité. Les dérivés bromés et nitrés n'ont pu trouver leur place dans cette étude. Leur caractère très électroréducteur permet la

X	σ_o	v_x (volt/s)	log v	log $\frac{k_o}{k}$
H	0	11,60	1,064	0
pMe	- 0,15	7,35	0,866	0,198
mMe	- 0,07	9,66	0,984	0,080
mCl	+ 0,37	27,50	1,441	- 0,377
mOMe	0,13	16,0	1,204	- 0,140
pOMe	- 0,16	5,80	0,763	0,301
pCl	+ 0,27	3,45	0,537	0,527
pNH ₂	- 0,38	0,10	$\ll - 1$	$\gg 2$

TABLEAU V (6)

Série des benzalacétones substituées.

Capillaire D. $t = 2 \text{ s}$. $(C)_s = 4.10^{-3} \text{ M}$

$$k_x = 1,03$$

$$N = 5 \quad r = 0,94$$

$$s = 0,02$$

$$\log v_o \text{ calculé} : 1,053$$

réduction du substituant avant la chaîne $C=C-C=O$. Le problème ainsi posé peut devenir très complexe.

Quant aux dérivés hydroxylés, il ne permettent plus de rester en milieu absolument aprotique. Nous les avons éliminés : les conditions de duplication, comme le montrent les courbes I/V beaucoup plus complexes, ne sont plus les mêmes.

f) Discussion des résultats

Les valeurs de k et k^* (figures V (6) et V (7)) montrent que l'effet des substituants X et R est important sur les vitesses spécifiques de dimérisation. On peut remarquer néanmoins que l'effet stabilisateur du radical est beaucoup plus grand pour R que pour X.

En effet, en considérant le radical sous la forme s-trans, la plus générale, avec son centre actif en α du noyau



on voit que l'effet stérique du groupe R peut retarder et même empêcher dans une certaine mesure la dimérisation. La stabilité, anormalement grande du radical pour $R = t.Bu$ peut ainsi être expliquée. Notons que, dans ces conditions, l'effet stérique du substituant X ne joue pratiquement pas.

Il est plus difficile, par contre, de comprendre pourquoi les vitesses spécifiques de dimérisation des radicaux issus des para-amino, parachloro et paraméthoxy benzalacétone sont anormalement faibles.

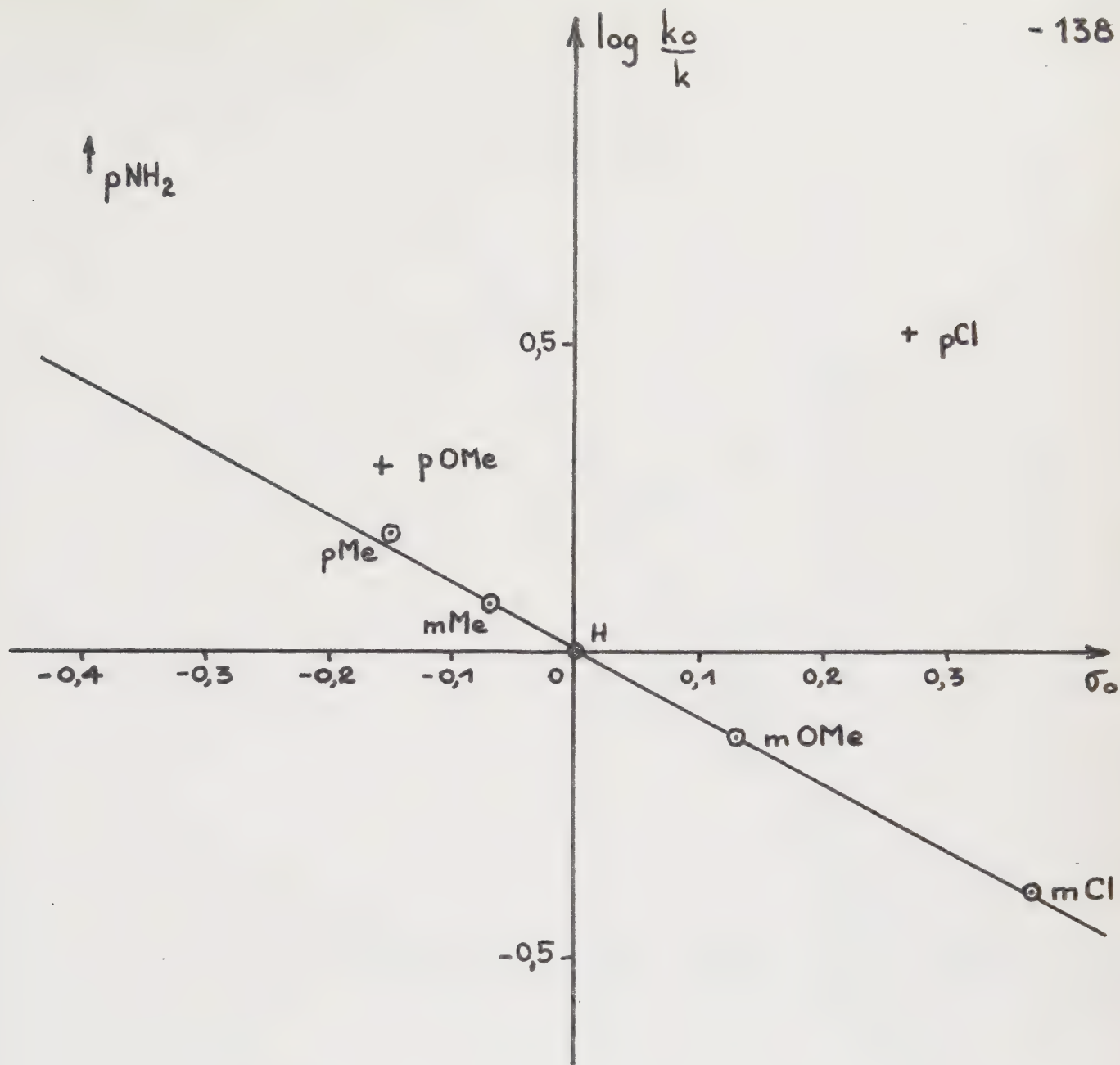


Figure V (6)

Série $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$. Vitesses spécifiques de dimérisation.

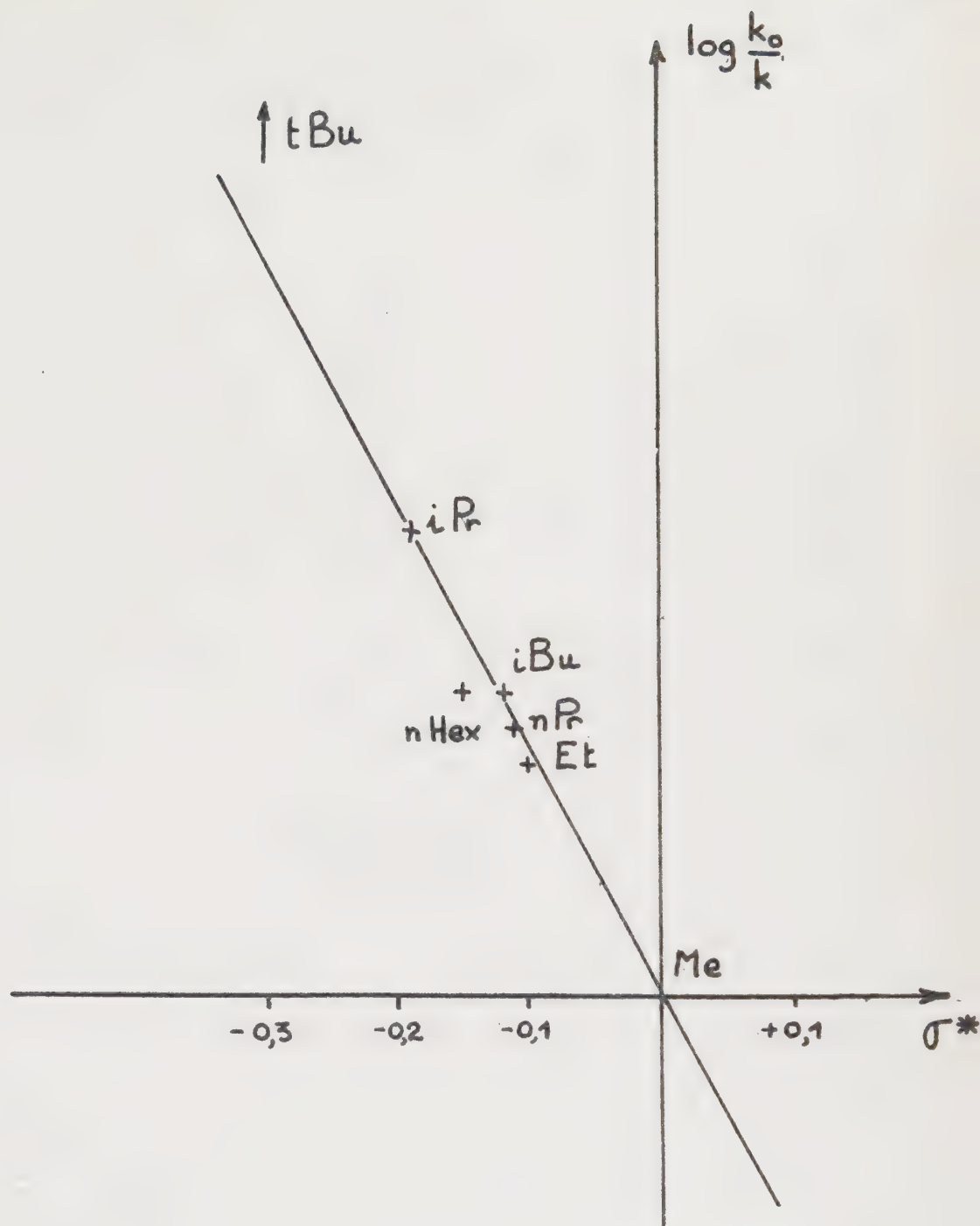


Figure V(7)

Série c1ccccc1C=CC(=O)R. Vitesses spécifiques de dimérisation.

R	σ^*	V_R	$\log v_R$	$\log \frac{(k_o)_R}{k_R}$
Me	0	11,60	1,064	0
Et	- 0,100	5,06	0,709	0,355
n Pr	- 0,115	4,51	0,654	0,410
i Bu	- 0,125	4,14	0,602	0,462
n Hex	- 0,16	4,00	0,601	0,463
i Pr	- 0,190	2,25	0,350	0,714
t Bu	- 0,30	0,25	- 0,600	1,650

TABLEAU V (7)

Série des styrylalcoylcétones

Capillaire : D ; t = 2 s ; C = $4 \cdot 10^{-3} M$

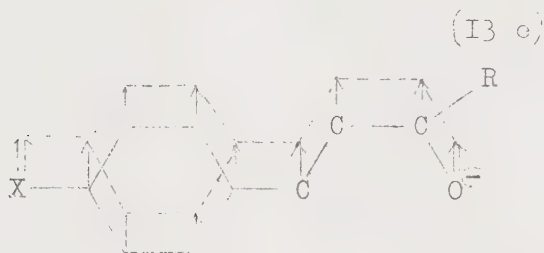
$$\rho^* = 3,750$$

$$N = 6 \quad r = 0,995$$

$$s = 0,102$$

$$\log v_o \text{ calculé} = 1,082$$

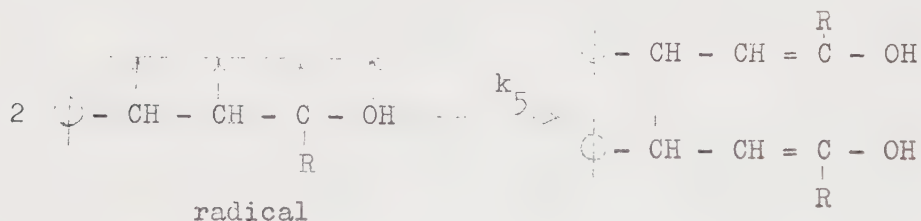
Il est possible d'avancer l'hypothèse d'une réaction sur l'électrode du radical anion ou encore la participation du groupement donneur en position para à un ensemble beaucoup plus stable



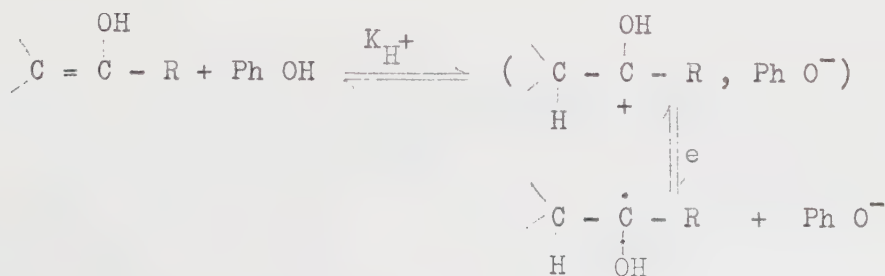
avec disparition apparente du centre actif de dimérisation amenant à considérer la relation de HAMMETT comme inapplicable pour de tels radicaux.

II - Etude cinétique ($m > 1$)

Nous allons envisager, après l'étude de la dimérisation du radical-anion, l'étude de la dimérisation du radical neutre en milieu protique (concentration constante en phénol).



Une telle étude est difficile en oscillographie car le potentiel de réduction du diénol étant très négatif, ce stade de réduction ne peut être perçu de façon correcte sur écran cathodique.



En polarographie classique, relier le courant limite de la vague 5 aux vitesses de dimérisation et de protonation est mathématiquement très difficile. Or, il se trouve qu'en portant $\log i_{d5}$ en fonction des coefficients σ_m^* , on obtient une série de droites (*) dont la pente dépend de m (Fig. V (8), p.144).

La loi de TAFT peut s'écrire de façon empirique :

$$\log i_{d5} = \log (i_{d5})_0 + \rho_5^* \sigma^* \quad (\text{LIII})$$

Ainsi, ρ_5^* peut être considérée comme une fonction de ρ_d^* et $\rho_{H^+}^*$, caractérisant respectivement la vitesse de dimérisation et la vitesse de protonation. ρ_5^* dépend expérimentalement de m (Fig. V (8))

La courbe $\rho_5^* = F(m)$ a la forme d'une hyperbole équilatère. Ses deux asymptotes sont faciles à déterminer :

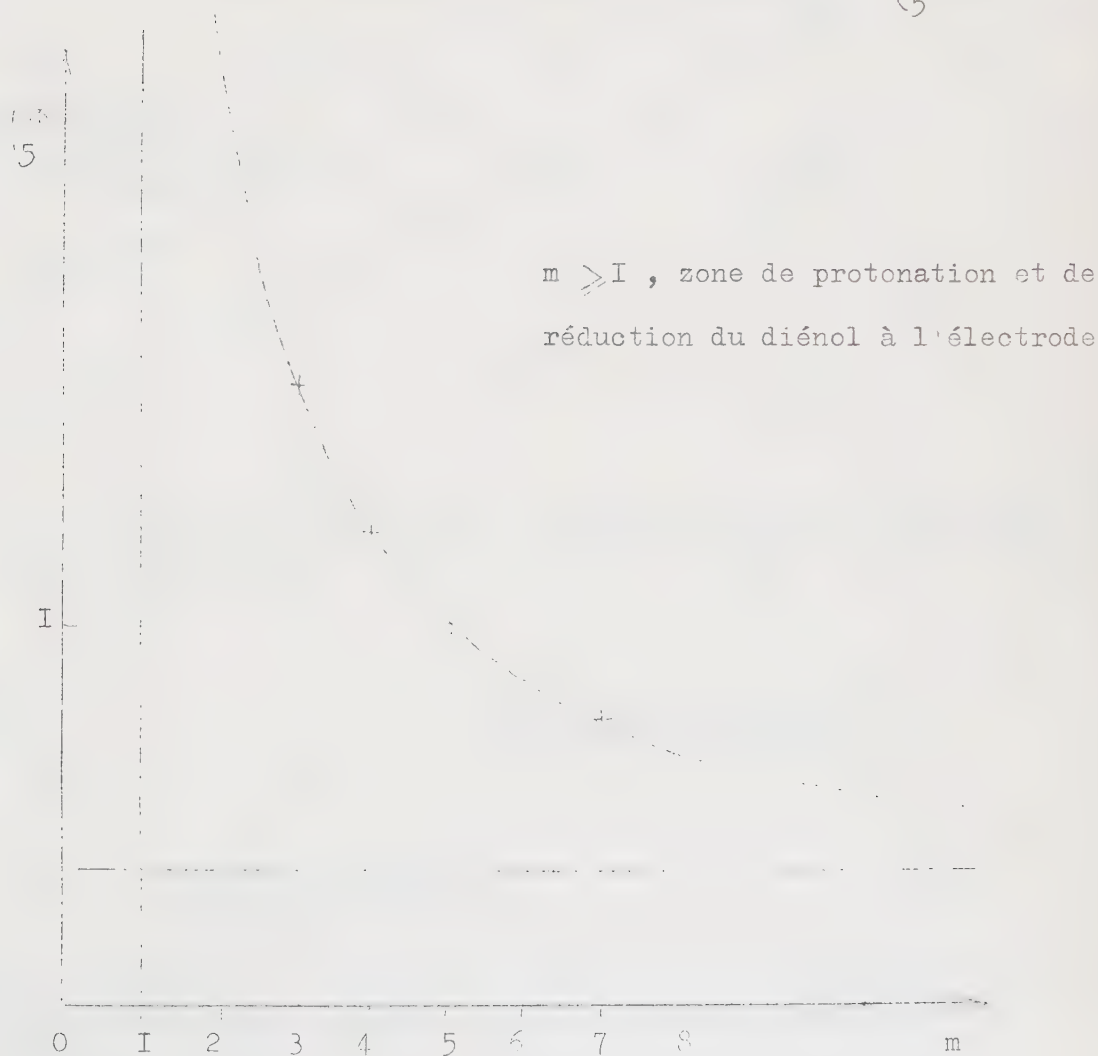
- m = 1 : vitesse de protonation nulle ($m' = 0$), donc aucune réduction observée.

- si $m \rightarrow \infty$, ρ_5^* devient constante quel que soit m. Dans ce cas, la vitesse de protonation est pratiquement indépendante de m. On trouve graphiquement pour ρ_5^* une valeur proche de 0,3.

(*) Ces droites sont obtenues expérimentalement avec le capillaire F, $T = 1s$, $C = 4 \cdot 10^{-3} M$.

:	:	:	:
:	m	:	5
:	:	:	r
:	:	:	:
:	3	:	1,665
:	4	:	1,261
:	5	:	1,021
:	6	:	0,869
:	7	:	0,763
:	:	:	:

La courbe ci-dessous montre la variation de $\left(\frac{v}{5}\right)^*$ avec m.



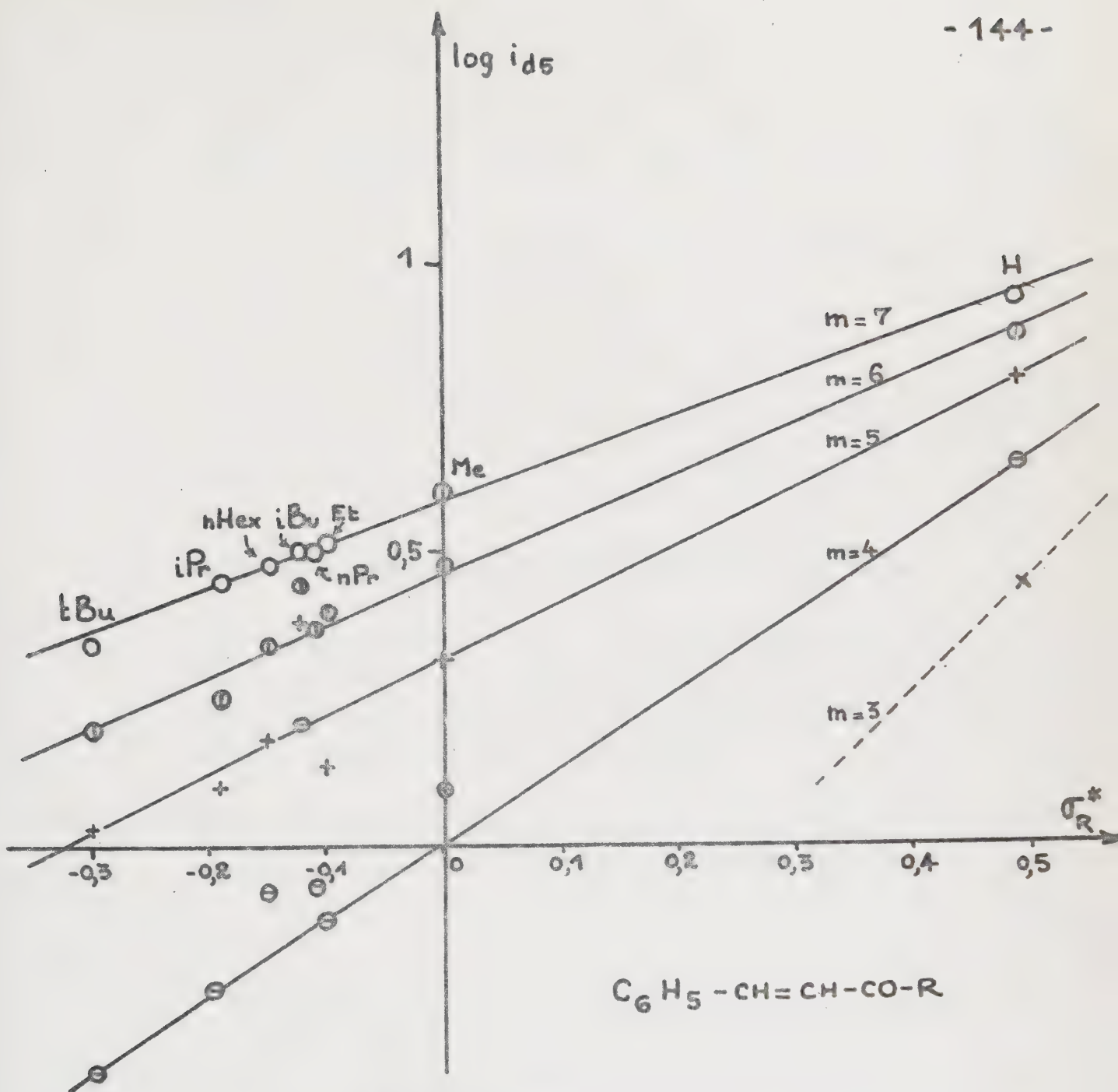


Figure V (8)

Droites $\log id_5 = \log (id_5)_0 + \rho_5 \sigma_R^*$ pour diverses valeurs de m .

L'effet inductif et de conjugaison des substituants du noyau (série $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$) semble, par contre, n'avoir qu'un effet très amorti sur la variation de i_{d5} . Si cet effet reste important sur la vitesse de dimérisation du radical, il est prévisible qu'il est pratiquement nul sur la vitesse de protonation (aucune conjugaison entre X et $-\text{C}(\text{OH})=\text{C}-$) : ρ_5 est pratiquement indépendant de m. La valeur $\rho = 0,338$ trouvée pour $m = 6$ ($r \approx 0,8$) peut être comparée à la valeur de ρ_5^* établie précédemment.

Cette étude, confirmerait, s'il en était besoin que la dimérisation du radical conduit à un diénol (ou à une β -dicétone), et cela de façon quantitative. Seul, l'effet polaire des substituants saturés R placés en α du groupement carbonyle est important.

III - Effets des substituants sur les potentiels de demi-onde

Bien que très classique, cette étude est intéressante. Elle montre que le potentiel de demi-onde peut être relié de façon linéaire aux effets polaires, stériques, ou de résonance des différents substituants présents dans la molécule réduite.

Le déplacement du potentiel de demi-onde, par rapport à un potentiel standard, est donné par l'équation de HAMMETT modifiée (46, 74).

$$\Delta E_{1/2} = \rho_{s,r} \sigma_x \quad (\text{LIV})$$

$\rho_{s,r}$: constante qui caractérise la série

σ_x : représente l'effet du substituant X.

Influence de la dimérisation sur le potentiel de demi-onde

En fait, dans le cas présentement étudié, il convient de tenir compte dans l'expression de $E_{1/2}$, de la constante de dimérisation. Une théorie élaborée par KOUTECKY et HANUS (106) montre que le potentiel de demi-vague est donné par :

$$E_{1/2} = E_0 + (2,3 RT/3nF) \log \left[\frac{k C \lambda}{\gamma_{0,5}^2} \right] \quad (LV)$$

avec C : concentration en dépolarisant

t : temps

γ : $\exp \left[\frac{nF}{RT} \right] (E_0 - E)$

E_0 : potentiel standard rédox

E : potentiel de l'électrode

$\gamma_{0,5}$: valeur au potentiel de demi-onde de la fonction :

$$\gamma = (k C \lambda^3 t)^{1/2} \quad (LVI)$$

Les coefficients de diffusion du polarisant et du dépolarisant sont considérés égaux.

L'expression (LV) peut être simplifiée, et s'écrit selon MAIRANOVSKII (107) :

$$E_{1/2} = E'_0 + \frac{2,3 RT}{3 nF} \log \frac{(k.C.t)}{4} \quad (LVII)$$

A concentration C donnée, le potentiel $E_{1/2}$ est dans le cas d'une dimérisation rapide, fonction de $\log k$.

L'expression précédemment vérifiée :

$$\log k = \log k_0 + \rho_d \cdot T_x \quad (\text{XLIX})$$

devient par conséquent :

$$\Delta' E_{1/2} = \rho_d \cdot T_x$$

ce qui amène à écrire l'équation de HAMMETT modifiée sous une forme équivalente, mais qui tient compte de la réaction de dimérisation :

$$\Delta'' E_{1/2} = \sigma_x (\rho_R \pi + \rho_d) = \sigma_x \rho_{\Sigma} \quad (\text{LVIII})$$

A l'exemple de la plupart des auteurs en polarographie (étude des $E_{1/2}$), nous utiliserons les valeurs σ_x définies à partir de la dissociation des acides benzoïques.

a) Milieu aprotique

Les potentiels de demi-onde des trois vagues obtenues en milieu aprotique ont été reliés aux effets inductifs et de conjugaison des substituants du noyau aromatique (tableau V (8), p.148), et aux effets polaires des radicaux alcoylés sur la chaîne (tableau V (9), p.150).

Les styrylalcoylcétones montrent une corrélation assez mauvaise, notamment pour le troisième stade de réduction. Par contre, la vérification de la loi de HAMMETT pour les trois vagues est excellente, pour les benzalacétones substituées.

Si l'on admet comme négligeable l'effet du solvant, la valeur de ρ_{Σ}^1 pour la première vague ($\rho_{\Sigma}^1 = 0,38$) est très proche de celle donnée par TIROUFLET et DABARD (108) pour les benzaldehydes ($\rho = 0,35$) et celle donnée par ZUMAN (74) pour les acétophénones.

X	σ_x	E_1 (V)	E_2 (V)	E_3 (V)
H	0	- 1,674	- 2,128	- 2,545
m Me	- 0,069	- 1,680	- 2,095	- 2,564
p Me	- 0,170	- 1,718	- 2,167	- 2,581
p NH ₂	- 0,66	- 1,897	- 2,272	-
m OMe	0,115	- 1,658	- 2,084	- 2,500
p OMe	- 0,268	- 1,772	- 2,023	- 2,640
p Cl	0,227	- 1,577	- 2,024	(Si E_N -2,500
m Cl	0,373	- 1,491	- 1,948	(réduction de
				(R-Cl
p OH	- 0,37	- <u>1,650</u> (w)	-	-
m OH	+ 0,121	(- 1,600 - <u>1,740</u> (w)	- 1,966	- 2,353

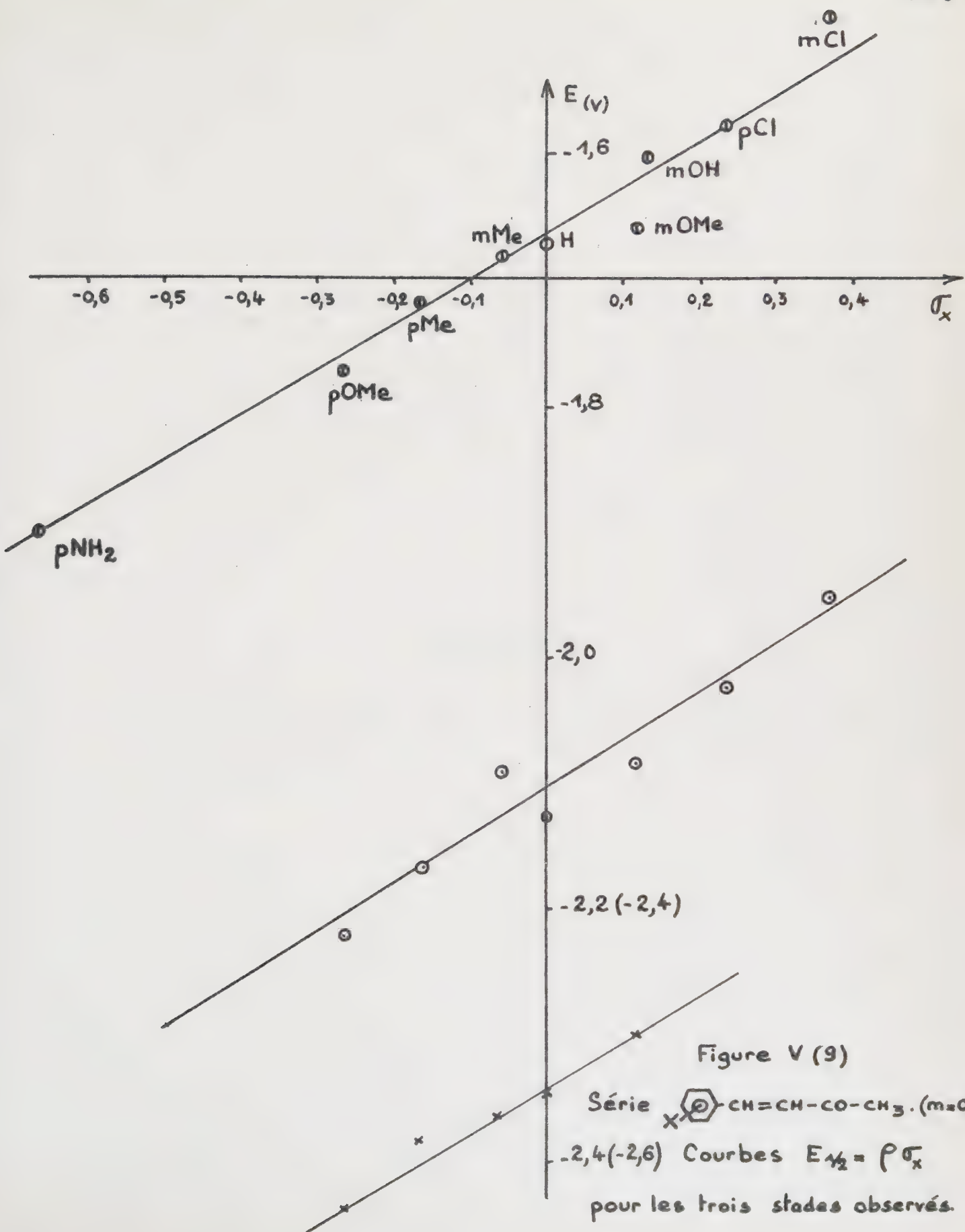
TABLEAU V (8)

(m = 0) - Variation des potentiels de demi-onde des benzalacétone substituées.

$$\begin{array}{llll}
 \rho^1 = & 0,377 & r = & 0,999 \\
 \rho^2 = & 0,395 & r = & 0,999 \\
 \rho^3 = & 0,364 & r = & 0,997
 \end{array}
 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} s \leq 0,010$$

Voir Figure V (9), p.149.

(w) Valeurs particulières (voir explications dans le texte p.151).



R	σ^*	E_1 (V)	E_2 (V)	E_3 (V)
CH ₃	0	- 1,674	- 2,118	- 2,545
Et	- 0,100	- 1,695	- 2,138	- 2,696
n Pr	- 0,115	- 1,740	- 2,192	- 2,689
i Bu	- 0,125	- 1,659	- 2,144	- 2,675
n Hex	- 0,160	- 1,717	- 2,151	- 2,687
i Pr	- 0,190	- 1,705	- 2,183	- 2,662
t Bu	- 0,300	- 1,707	- 2,247	-
H	+ 0,490	- 1,546	-	-

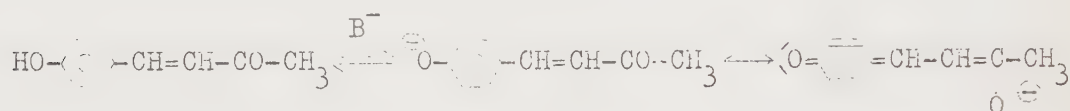
TABLEAU V (9)

Styrylalcocylcétones. $(C)_S = 4.10^{-3}M$. Variation de $E_{I/2}$ en fonction de σ^* pour les trois stades de réduction observés. La loi de TAFT n'est pas vérifiée pour le troisième stade : $r < 0,8$.

L'effet du substituant est donc comparable dans les trois cas.

On peut insister également sur le caractère particulier des résultats obtenus pour les para et méthahydroxybenzalacétone :

- Le potentiel obtenu pour le dérivé parahydroxy substitué est beaucoup trop positif. On peut admettre que le milieu basique à l'électrode permet la réaction :



La forme semi-quinonique très conjuguée peut expliquer la forme très particulière des courbes I/V obtenues.

- Le dérivé méthahydroxylé montre très nettement un premier stade de réduction fait de la superposition de deux vagues : le potentiel de la première correspond bien à la loi de HAMMETT (réduction de la méthahydroxybenzalacétone). Le potentiel de la seconde, beaucoup plus négatif peut montrer la présence de la base conjuguée. Malheureusement, les valeurs données dans la littérature pour l'effet électronique m.O^- sont sujettes à caution.

b) Milieu protique

Nous avons étudié l'influence des radicaux R sur les potentiels de réduction du diénol (vague 5). Cette variation, peu importante, peut être expliquée par les effets stériques très comparables pour certains groupements ; toutefois, elle est très peu différente de l'erreur absolue faite sur le potentiel (± 10 mV).

;	 -CH=CH-CO-R (R)	:	$(E_{1/2})_5 \quad (m = 5)$	:
:	:	:	- 2,720 V	:
:	CH_3	:	- 2,570 V	:
:	H	:	- 2,745 V	:
:	i $\text{C}_3 \text{H}_7$	:	- 2,768 V	:
:	t $\text{C}_4 \text{H}_9$	:	- 2,751 V	:
:	$\text{C}_2 \text{H}_5$	:	- 2,740 V	:
:	i $\text{C}_4 \text{H}_9$	:	- 2,747 V	:
:	n $\text{C}_6 \text{H}_{13}$	:		:

Cette erreur commise sur le potentiel correspond expérimentalement à la déviation maximum enregistrée, en milieu anhydre, par l'électrode de référence. Rappelons également que dans le cas de dimérisations assez rapides à l'électrode, le potentiel peut dépendre fortement de la concentration du corps réduit. La concentration variable des dimères (vagues 3 et 5) à l'électrode peut nous expliquer les variations de potentiels souvent importantes.

Remarquons encore que les potentiels de réduction E_5 sont très proches de ceux trouvés pour les cétones du type R-CO-CH_3 dans les mêmes conditions opératoires.

CHAPITRE SIXIEME

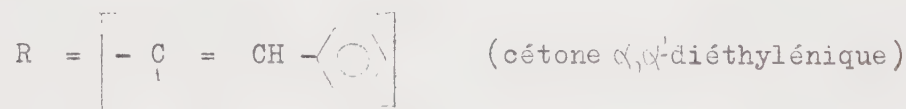
REDUCTION POLAROGRAPHIQUE DE QUELQUES

CETONES α, α' -DIETHYLENIQUES EN MILIEU APROTIQUE

Lors du chapitre précédent, nous avons supposé l'existence, en milieu aprotique, de l'équilibre entre deux dimères :



Seul le dimère (XXII) est électroréductible ($E \simeq 2,5$ V), puisqu'il possède une délocalisation suffisante. Il nous a paru très intéressant de rendre les deux dimères électroréductibles en faisant non plus R alcoylé mais :



Ainsi, tous les dimères dont il est possible d'envisager la formation ont des orbitales sp_2 suffisamment conjuguées pour être facilement électroréductibles. Les courbes intensité-potentiel sont fort complexes (on observe jusqu'à cinq stades successifs), mais sont facilement interprétables si l'on tient compte de l'équilibre (XVII) $\rightleftharpoons$ (XXII). Les vagues obtenues (réduction des dimères) sont donc doublement cinétiques. Les courants limites peuvent traduire l'existence de deux vitesses à l'électrode : une dimérisation et un équilibre d'isomérisation.

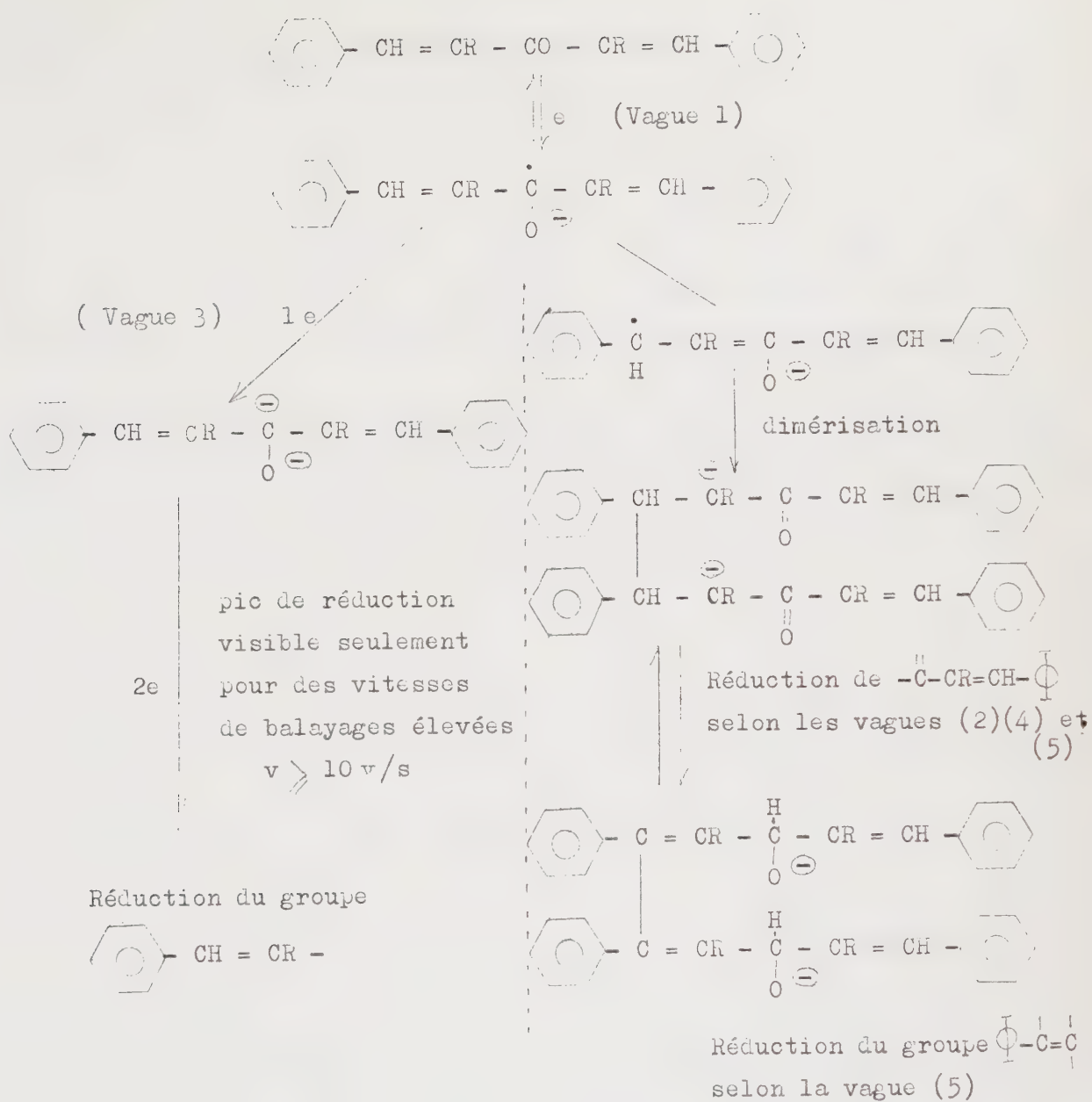


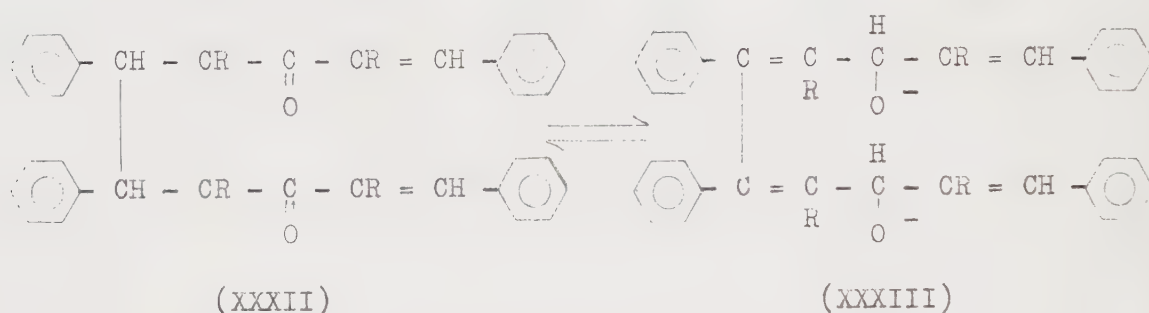
TABLEAU VI(1)

D'une façon générale, on observe, comme il était possible de le prévoir, cinq vagues de réduction. Le tableau VI (1), dans sa généralité, montre les mécanismes des réactions chimiques et électrochimiques que l'on peut envisager.

Ainsi, en utilisant seulement le schéma de dimérisation déjà envisagé, conduisant classiquement à l'aldicétone, il est possible de trouver un mécanisme de réaction cohérent pour chacune des vagues observées.

Le tableau VI (2), p.156, met en évidence le parallélisme existant entre les stades (2) et (4) pour les cétones diéthyléniques d'une part, et les stades (1) et (2) de la benzalacétone d'autre part. La formation de la dicétone peut trouver ici encore une preuve formelle.

L'équilibre à l'électrode :



doit être déplacé dans le sens de la formation du produit le plus conjugué, et aussi en polarographie, le plus facilement réductible. De toute évidence, la forme (XXXII) semble privilégiée. Sa concentration à l'électrode est proportionnelle au courant i_{d2} . Le tableau ci-après montre que le pourcentage de (XXXII) à l'électrode (rapport i_{d2}/i_{d1}) décroît quand le groupement R devient plus encombrant.

Cétone $(C)_s = 4 \cdot 10^{-3} M$ (m = 0)	E_1 (V)	E_2 (V)	E_3 (V)	E_4 (V)	E_5 (V)
Benzalacétone	-	- 1,674	-	- 2,128	- 2,545
Dibenzalacétone	- 1,310	- 1,731	- 1,910	- 2,124	- 2,571
Dibenzal-2,5 cyclopentanone	- 1,332	- 1,665	- 1,958	- 2,130	- 2,700
Dibenzal-2,6 cyclohexanone	- 1,477	-	- 1,925	-	- 2,713
Dibenzal-2,7 cycloheptanone	- 1,688	-	1,941	- 2,161	- 2,690
44'-dichlorodibenzalacétone	- 1,256	- 1,676	- 1,883	- 2,088	*(- 2,262 (- 2,659
44'-diméthyldibenzalacétone	- 1,400	- 1,683	- 1,920	- 2,126	- 2,670
22'-dichlorodibenzalacétone	- 1,440	- 1,643	- 1,922	- 2,042	*(- 2,300 (- 2,581

TABLEAU VI (2)

Comparaison des potentiels de demi-onde de quelques cétones α, α' -diéthyléniques aromatiques avec ceux de la benzalacétone.

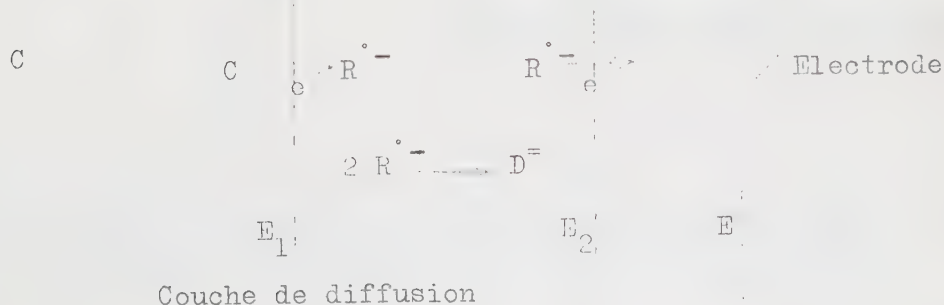
* Vague de réduction des dérivés chlorés.

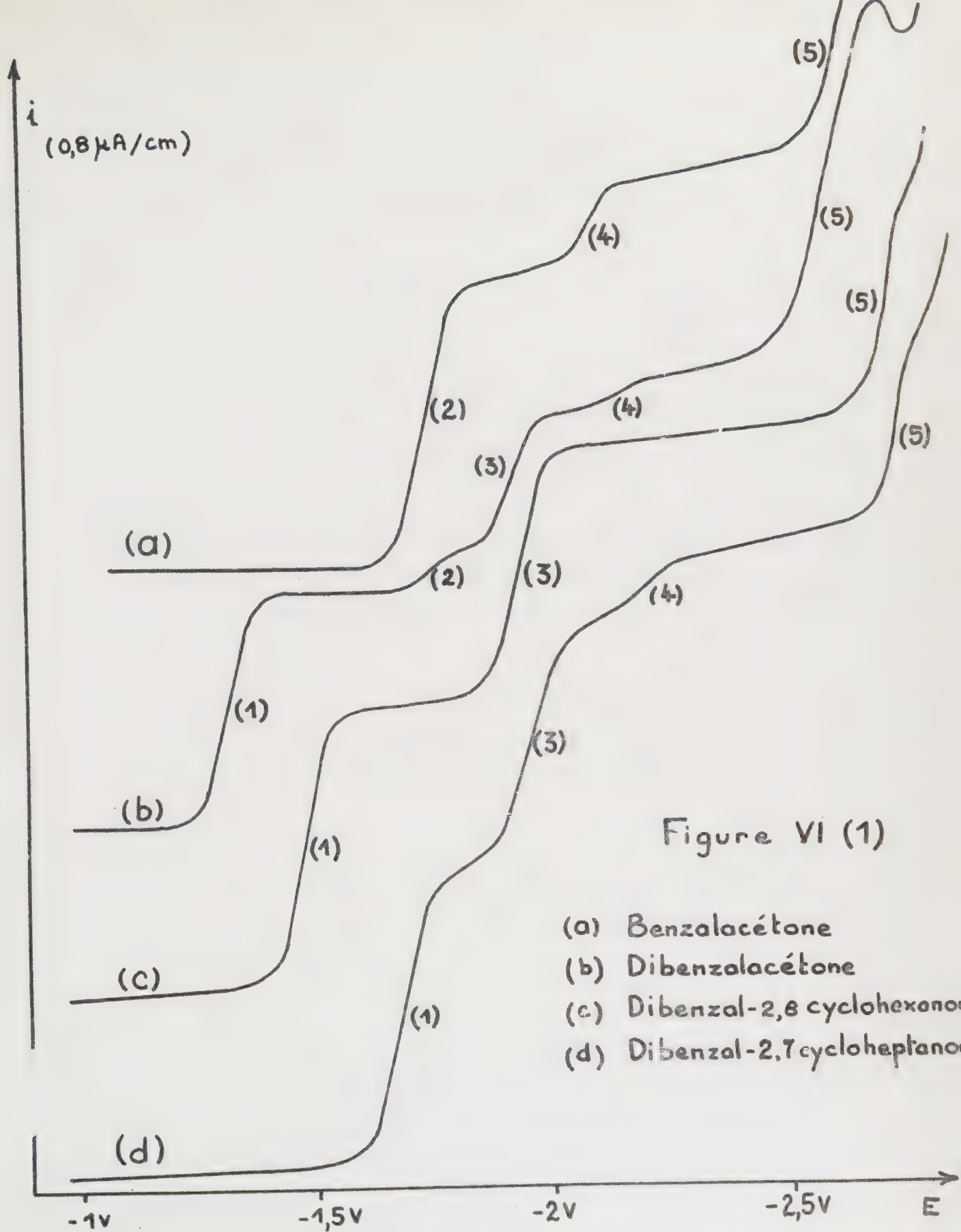
: Cétone α, α' -diéthylénique	: $100 \times \frac{i_{d2}}{i_{d1}}$
: $C = 4.10^{-3} \text{ M}$	:
:	:
:	:
: dibenzalacétone	: 15 %
: 4,4'-dichlorodibenzalacétone	: 12 %
: dibenzal -2,5 cyclopentanone	: 6 %
: dibenzal -2,6 cyclohexanone	: moins de 1 %
:	:
:	:
:	:

Dans certains cas, si l'édifice (XXXII) n'est pas le plus conjugué, la proportion de la forme (XXXIII), peut devenir plus importante.

Remarque

La concentration de radicaux (vague 3) à l'électrode semble croître à mesure que l'encombrement stérique de R croît. Ceci tendrait donc à montrer que la stabilité du radical augmente avec l'encombrement. Il n'en est rien. Le tableau ci-dessous donne l'intervalle de potentiel ΔE (potentiel de formation du radical au potentiel de sa réduction) en fonction du rapport i_{d3}/i_{d1} . Le temps de diffusion t durant lequel s'effectue la dimérisation, est donc plus court si R est grand (les coefficients de diffusion sont égaux, en première approximation).



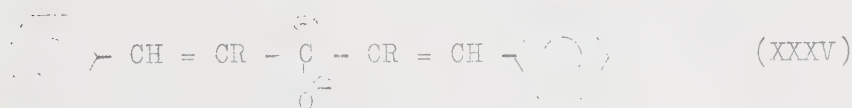
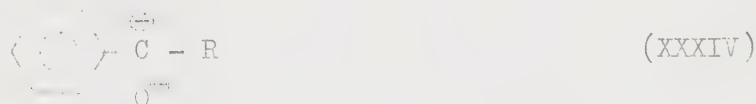


Cétone	diéthylénique $C = 4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$E_1 - E_3$	i_d/i_{d1} (%)
dibenzalacétone		0,600 V	62 %
dibenzalcylopentanone		0,626 V	74 %
dibenzalcylohexanone		0,438 V	91 %
dibenzalcyloheptanone		0,253 V	98 %
	(capillaire F)		

La stabilité du radical dans la réaction électrochimique nous amène à parler de l'emploi de balayages rapides. Conformément aux hypothèses faites précédemment, pour des temps d'électrolyse très courts, les dimères n'ont pas le temps de naître à l'électrode : deux pics classiques (1 F chacun) sont donc observés.

Des vitesses de balayage plus importantes ($v \gg 10 \text{ volts/s}$) voient subsister ces deux pics, mais aussi apparaître un troisième pic (2 F) dont le potentiel (-2,5 V/ECS) peut correspondre à la réduction $\langle \text{C} \rangle \cdot \text{C} = \text{C} -$

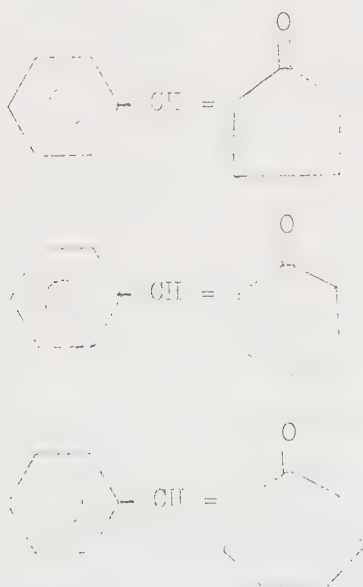
La présence de ce pic de réduction est assez inattendue, et il est probable qu'une corrélation puisse exister entre la réduction de l'acétophénone et celle des cétones diéthyléniques aromatiques symétriques. En effet, dans les deux cas, la formation (après le second stade) de deux dianions de structure analogue



peut être envisagée si la réaction avec le solvant n'est pas trop rapide ; et si la répulsion coulombienne n'est pas trop importante, la réduction du groupement $C_6H_5 - CH = CR -$, dans le second cas, est certainement possible au potentiel considéré. (Figure VI(2) p.161).

Influence de l'encombrement stérique sur le potentiel de demi-onde

Si l'encombrement stérique du groupement R est grand, la molécule n'est plus plane et il s'ensuit un mauvais recouvrement des orbitales s_{p2} . Ceci est particulièrement visible tableau VI (2), p.156, si l'on considère les potentiels E_1 , lesquels diminuent nettement quand l'encombrement de R croit. Il est assez remarquable de constater que le potentiel des autres stades de réduction ne semble pas dépendre de R. Nous admettrons alors que la molécule après fixation du premier électron est dans un état excité, nullement influencé par l'encombrement. Notons enfin qu'il existe une très grande analogie (80) entre les cétones α, α' -diéthyléniques encombrées et les cétones α, β -éthyléniques :



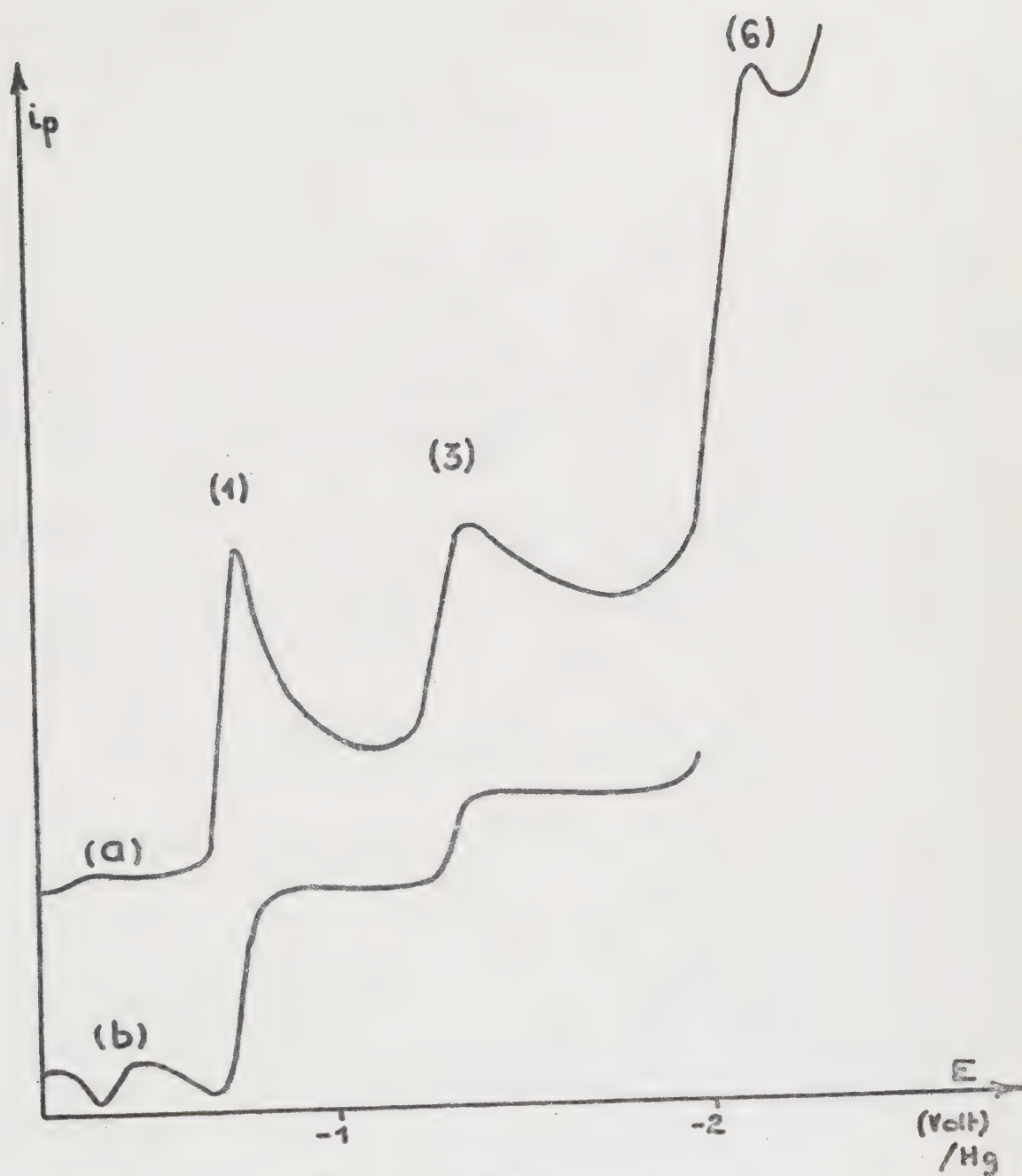


Figure VI (2)

Dibenzalacétone - $(C)_S = 4 \cdot 10^{-3} M$. $v = 1 \text{ volt/s}$. $t = 2 s$.

a) réduction ($m = 0$)

b) oxydation ($m = 0$)

CHAPITRE SEPTIEMEREDUCTION PARTICULIERE , EN MILIEU ANHYDRE APROTIQUE ET PROTIQUE DESξ DICETONES , ISSUES DE L'ELECTROLYSE A POTENTIEL FIXE DESCETONES α,β-ETHYLENIQUES

Le caractère électroréductible du groupe carbonyle $>C=O$ a été étudié p.15 . On peut donc s'attendre, lors de l'électrolyse des ξ dicétones à n'obtenir qu'un seul stade de réduction, et uniquement en milieu protique ($m > 0$). Or, il n'en est rien. L'étude pour $m = 0$ et $m > 0$ met en évidence plusieurs stades de réduction.

L'hypothèse que nous faisons afin d'expliquer ce phénomène, est issue directement des résultats acquis aux chapîtres IV et V. Nous pourrions également tirer quelques conclusions personnelles sur la nature de la réduction du groupement $>C=O$ à l'électrode.

A) REDUCTION EN SOLVANT APROTIQUE ($m = 0$)

L'utilisation de la polarographie classique à trois électrodes donne des vagues très mal définies. L'emploi de la chronoampérométrie à variation linéaire du potentiel s'est avéré plus heureux. La figure VII (1), p.167, nous montre la courbe de polarisation pour une ξ dicétone. Malgré le caractère très irréversible des "pics" de réduction, nous observons les trois stades de réduction d'une cétone α,β-éthylénique (voir chapitre V) avec, pour ces trois stades, des potentiels extrêmement voisins.

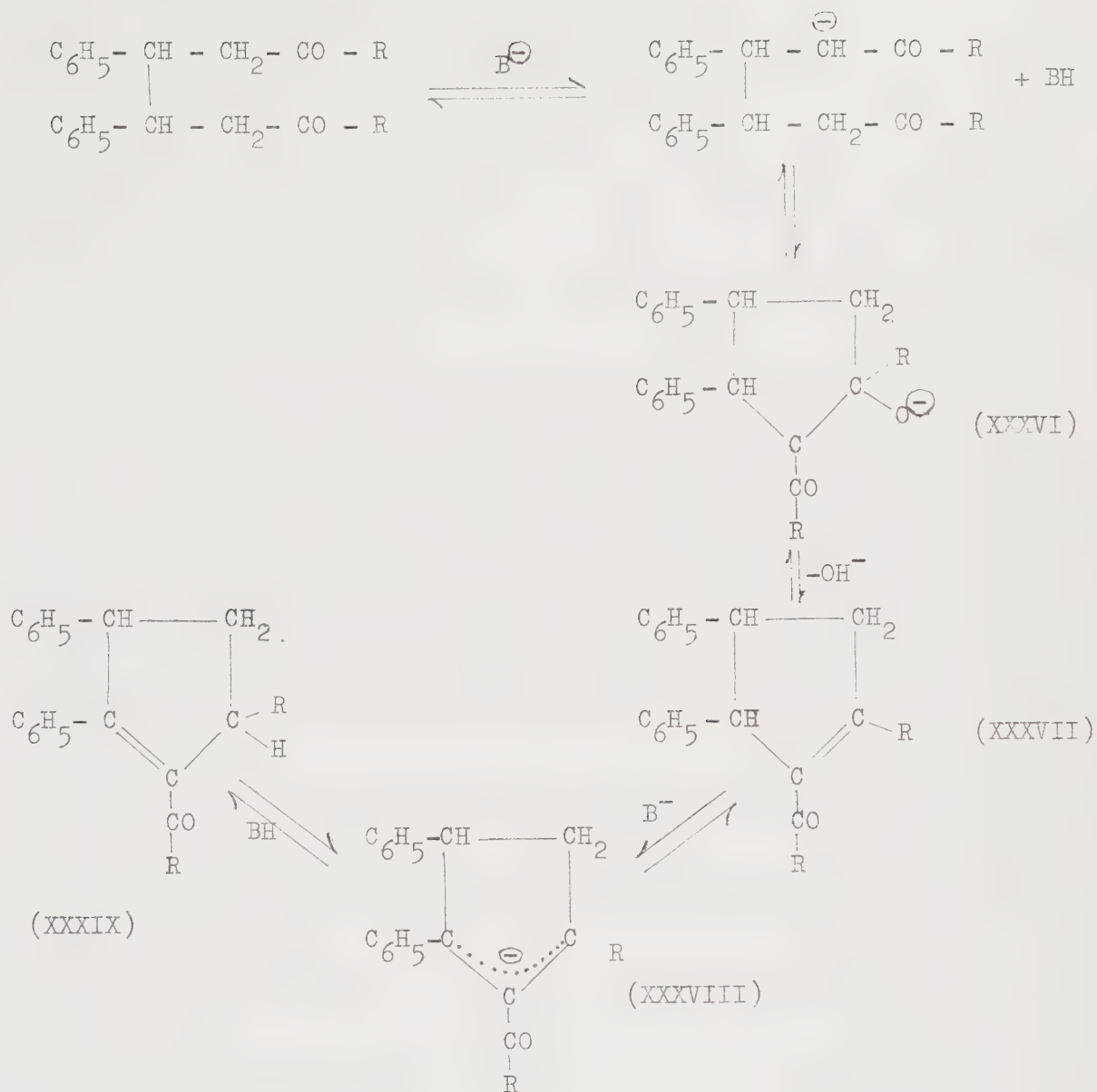
$\mathcal{E}$ dicétones (m = 0)	E_1	E_2	E_3
$(\phi - \underset{ }{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CO} - t \text{ Bu})_2$ méso	- 1,120 V	- 1,560 V	- 1,872 V
$(\phi - \underset{ }{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CO} - i \text{ Pr})_2$ méso-dl	- 1,230 V	- 1,600 V	- 1,880 V
$(\phi - \underset{ }{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CO} - n\text{Pr})_2$ méso-dl	- 1,280 V	- 1,640 V	- 1,900 V
$(\phi - \underset{ }{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{Me})_2$	- 1,340 V	- 1,540 V	- 1,850 V

m = 0 , v = 1 volt/seconde. Les potentiels sont donnés par rapport à l'anode - couche de mercure.

Dans les mêmes conditions, la benzalpinacoline donne les potentiels :

E_1	=	- 1,098 V
E_2	=	- 1,526 V
E_3	=	- 1,810 V

Ces résultats permettent de penser que la dicétone se transforme à l'électrode (sans doute à l'état adsorbé) en une cétone $\alpha\beta$ -éthylénique aromatique. En considérant que dans la zone de diffusion, le milieu est très basique, nous pouvons envisager les mécanismes suivants :



Dans tous les cas, les phénomènes d'adsorption sont très importants (pics capacitifs intenses vers -0,5 V) et peuvent expliquer le caractère irréversible des pics de réduction obtenus.

Chimiquement, la réaction de cyclisation des Σ dicétone est possible. Elle a été réalisée par plusieurs auteurs, en particulier par KOSSANYI (82). Cependant, les conditions opératoires très énergiques nécessaires pour réaliser cette réaction (chauffage en milieu très basique pendant un temps prolongé) permettent de penser, que dans notre cas (à froid, instantanément), la cyclisation a lieu uniquement à la surface de l'électrode. D'ailleurs, nous avons pu constater que la dicétone est régénérée de sa solution anhydre. Il s'agit donc bien d'un phénomène à l'électrode.

B) REDUCTION EN SOLVANT PROTIQUE ($m > 0$)

La présence de phénol dans la solution supprime l'existence des carbanions à la surface de l'électrode. L'isomérisation en milieu basique (XXXVII) $\rightleftharpoons$ (XXXIX) n'a plus lieu. On observe alors une courbe I/V analogue à celle d'une cétone α,β -éthylénique en milieu protique. Deux pics de réduction sont obtenus ($m = 3$) à 1 F chacun. Le courant du second pic est une fonction croissante de la concentration en phénol (chapitre IV, Fig. VII (1), p.167).

Σ Dicétone	($m = 3$)	E'_1	E'_2
$(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CO} - t\text{Bu})_2$ méso		- 1,560 V	- 2,026 V
$(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CO} - i\text{Pr})_2$ méso dl		- 1,540 V	($\times$)
$(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CO} - n\text{Pr})_2$ méso dl		- 1,540 V	($\times$)
$(\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{Me})_2$		- 1,540 V	($\times$)

($\times$) pic peu net ou inexistant pour $m = 3$.

$v = 1$ volt/seconde. Les potentiels sont donnés par rapport à l'anode - couche de mercure.

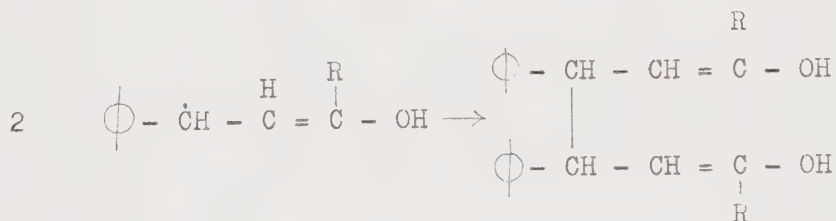
Dans les mêmes conditions, on observe pour l'oxyde de mésityle :

$$E_1' = -1,650 \text{ V}$$

$$E_2' = -1,880 \text{ V}$$

C) CONCLUSION

Il est évident que la vague (5) ($E = -2,7 \text{ V}$) obtenue pour les cétones α, β -éthyléniques aromatiques ($m > 1$) ne correspond pas en fait à la réduction de l' ξ dicétone. S'il en était ainsi, lors de l'électrolyse du groupe $C = C - C = O$, les réactions de cyclisation étudiées devraient avoir lieu. En aucun cas, ces réactions parasites ne sont visibles. On admettra que le radical se dimérise pour former un diénol stable à l'électrode.



Ainsi, chimiquement la cyclisation apparaît n'être plus possible. La réduction du groupe carbonyle sous forme d'énol est bien en accord avec les travaux de ZUMAN (48). La réduction des ξ dicétones constitue même une preuve sérieuse en ce sens.

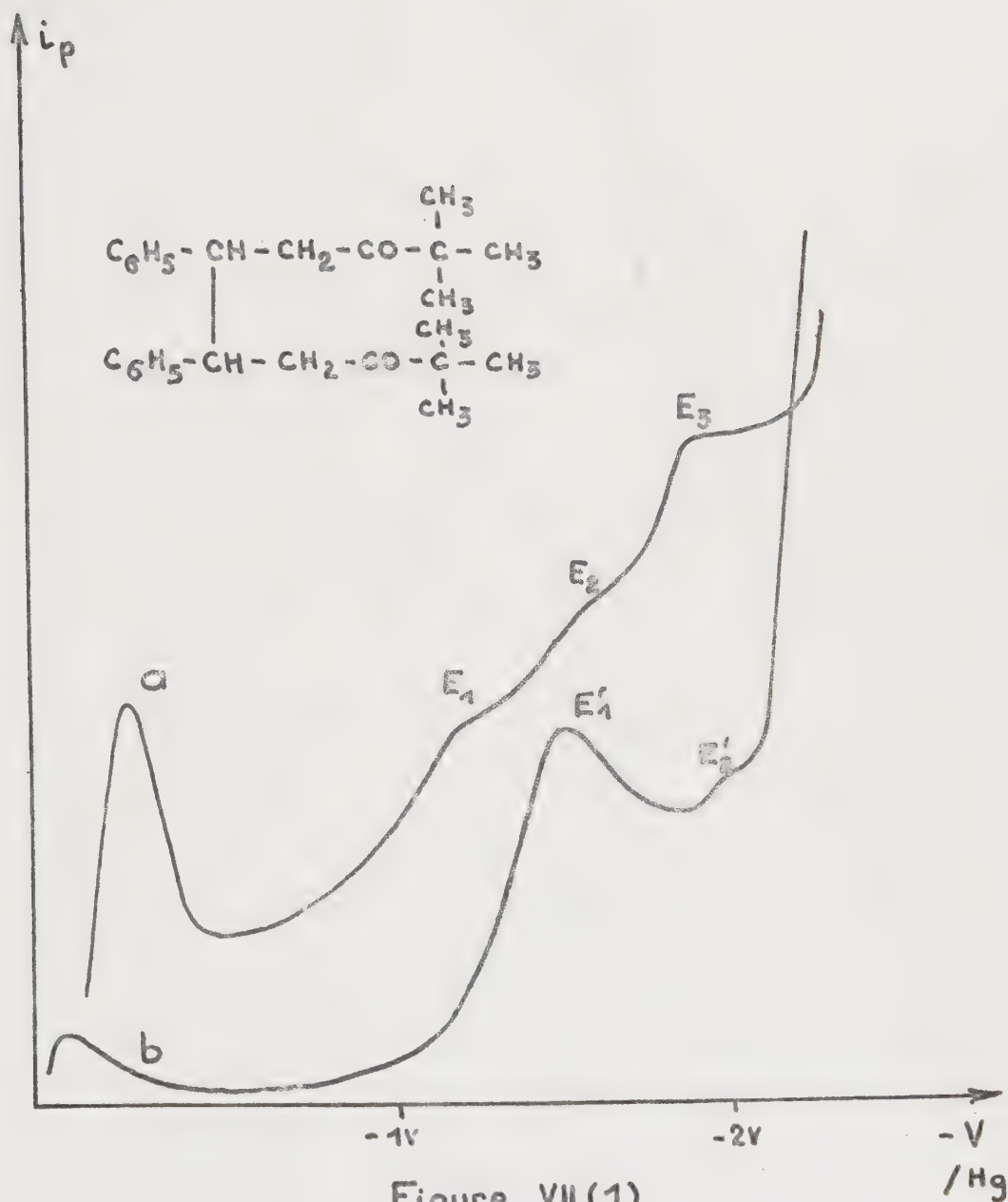


Figure VII (1)

Diphényl-5,6 tétraméthyl-2,2,9,9 décanedione-3,8.
(méso, $F = 214^{\circ}\text{C}$). Courbes de polarisation.

a) milieu aprotique ($m=0$)

b) milieu protique ($m=3$)

TROISIÈME PARTIE

Partie expérimentale

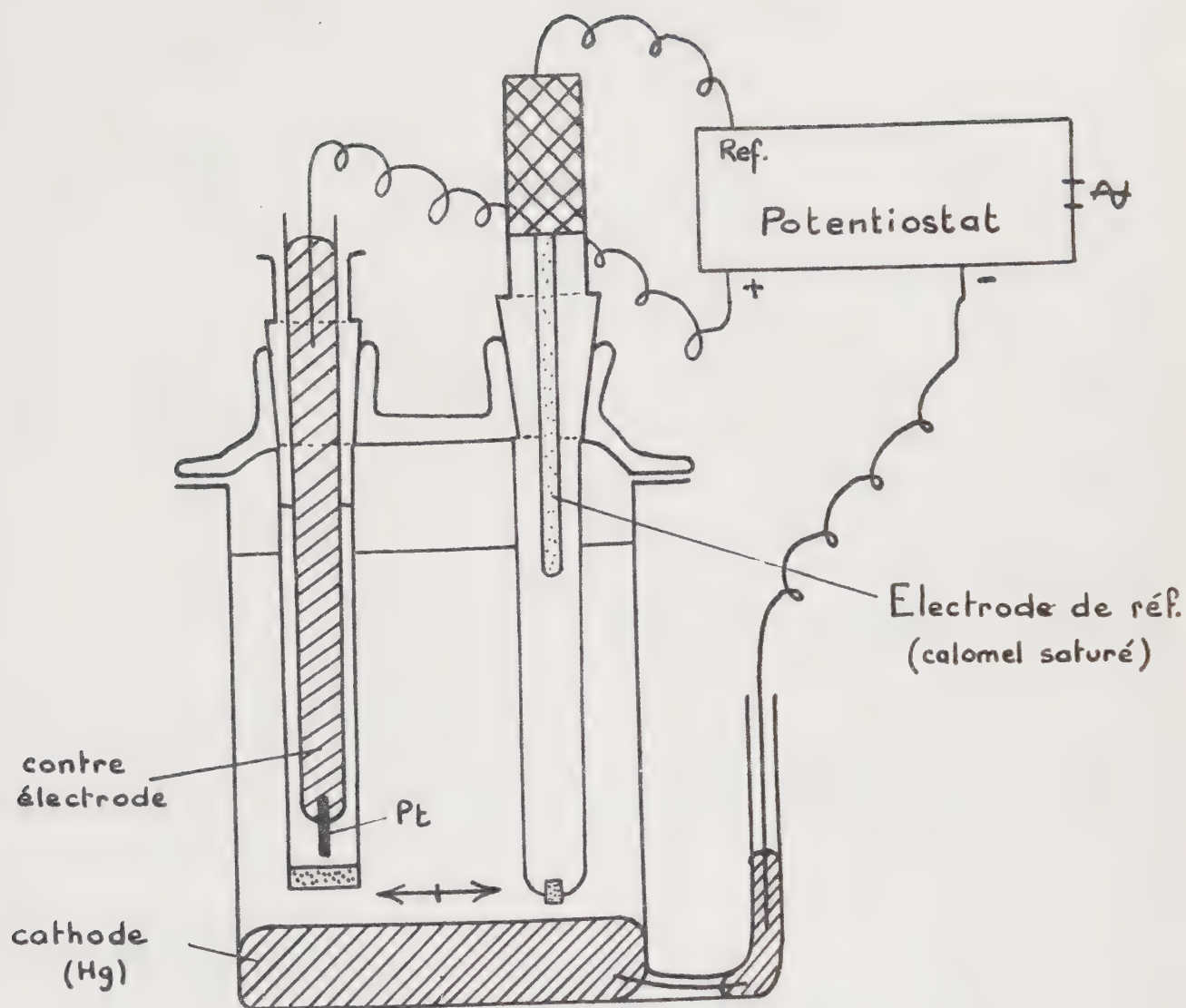


Figure VIII (1)

Cellule d'électrolyse employée en milieux aqueux et anhydre.

PARTIE EXPERIMENTALE

L'identification spectroscopique des composés chimiques employés et préparés par voie électrochimique a été nécessaire.

Spectres Infra-rouges

Ils ont été réalisés avec un spectrographe I.R.8 BECKMANN. Une cellule à fenêtres de chlorure de sodium a été employée (épaisseur : 1/10ème de mm). Les substances étudiées l'ont été en solution à 10 %, soit dans le tétrachlorure de carbone, soit dans le chloroforme.

Pour chaque bande spectrale, nous indiquons le nombre d'onde (cm^{-1}) du maximum d'absorption, et nous symbolisons son intensité par :

T.F. (très forte) ; F. (forte) ; M. (moyenne) ; f. (faible) ;
t.f. (très faible) et i. (point d'inflexion).

Pour des produits connus et cités dans la littérature, nous ne mentionnons que les raies caractéristiques de leurs structures.

Spectres Ultra-violet

Ils ont été enregistrés sur un spectrographe OPTICA CF4R avec des cellules ($e = 1 \text{ cm}$) en suprasil. Les solvants employés ont été l'alcool absolu et l'héxane.

Spectres R.M.N.

Tous les spectres de R.M.N. ont été obtenus avec un appareil VARIAN A 60. Les solvants employés sont généralement le chloroforme deutéré et le tétrachlorure de carbone.

Nous indiquerons, pour chaque groupement d'une molécule, le pic (ou singulet), le doublet, le triplet, etc..., ou le massif correspondant sur le spectre. Dans le cas d'un multiplet, le déplacement indiqué (en p.p.m.) par rapport au T.M.S. correspondra au centre de gravité de l'ensemble des pics.

Chromatographie phase vapeur

Colonne DEGS (20 pieds)

Gaz porteur : hélium (débit : 200 ml/heure)

Température de colonne : 110° C.

I - ELECTROCHIMIE PREPARATIVE A POTENTIEL CONTROLE -
IDENTIFICATION DES PRODUITS OBTENUS -

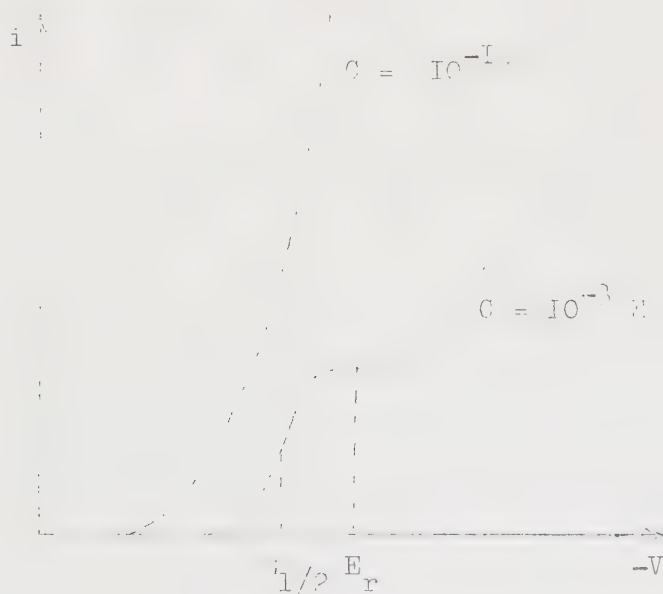
A) CONDITIONS GENERALES D'ELECTROLYSE

a) Cellule d'électrolyse

Elle est décrite figure VIII (1), p.170. La cathode est constituée soit par une couche de mercure, soit par une électrode de platine ($S = 6 \text{ cm}^2$). Une agitation magnétique permet une bonne homogénéité de la solution électrolysée.

b) Choix du potentiel de réduction

Le choix du potentiel de réduction E_r est très important. Il ne faut pas qu'il soit trop inférieur au potentiel de demi-vague. On peut observer alors, soit la réduction à 2 $\mathcal{F}$ du produit, soit l'électrolyse de l'eau (à pH acide en milieu aqueux) avec formation d'hydrogène naissant.



En général, nous avons choisi comme potentiel de réduction, le potentiel E_r , correspondant au premier palier dans le polarogramme d'une solution identique mais de concentration en cétone éthylénique, beaucoup plus faible. Les courants obtenus au cours de l'électrolyse sont de l'ordre de 50 mA ; nous avons poursuivi l'électrolyse, le temps nécessaire pour observer une diminution du courant de l'ordre de 90 %. Cela peut demander plusieurs heures.

c) Préparation des solutions de support

En milieu aqueux acide (pH 1), pour obtenir 60 cc de solution électrolysable, on mélange :

- 30 cc d'alcool éthylique
- 10 cc d'acide phosphorique
- 20 cc de solution aqueuse de KCl ou NaCl 2N.

Pour préparer 60 cc de solution électrolysable (pH 12) on mélange :

- 30 cc d'alcool éthylique
- 5 cc de soude à 40 %
- 20 cc de solution aqueuse de KCl ou NaCl 2N
- 5 cc d'eau.

La solution anhydre est constituée par du diméthylformamide anhydre (% eau < 0,01 %). Le sel de fond est ici l'iodure de tétrabutylammonium (0,5N), employé de préférence au bromure de tétraéthylammonium, car beaucoup plus soluble. Si l'on désire une solution protique, de l'acide acétique ou du phénol sont ajoutés, en quantité variable, selon la valeur du rapport m que l'on désire.

d) Choix de la concentration en corps électroréductible

Les cétones α,β -éthyléniques ne sont pas solubles dans l'eau. Elles sont alors dissoutes en milieux hydroalcooliques à 50 %. La molarité des solutions électrolysées est généralement comprise entre $\frac{M}{10}$ et $\frac{M}{2}$, selon la solubilité du produit que l'on désire réduire.

Dans le diméthylformamide, la solubilité des cétones éthyléniques est beaucoup plus grande.

Cependant, la grande resistivité de la solution provoque un échauffement important qui provoque l'ébullition du solvant dans le verre fritté séparant contre-électrode et cathode, arrêtant ainsi le passage du courant.

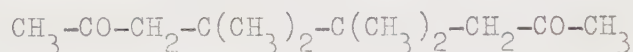
e) Purification des produits de réduction

La solution, après électrolyse, est reprise à l'eau et extraite à l'éther. Souvent, cependant, les dicétones aromatiques sont peu solubles même dans le diméthylformamide et précipitent. Dans ce cas, la solution est directement filtrée. Les méthodes habituelles de purification utilisées en chimie organique sont utilisées : recristallisation fractionnée, distillation, chromatographie en phase vapeur, etc...

B) REDUCTION DES CETONES ETHYLENIQUES ALIPHATIQUES

OXYDE DE MESITYLE

(a) 8 dicétone (tetraméthyl - 4, 4, 5, 5 octanedione - 2 7)



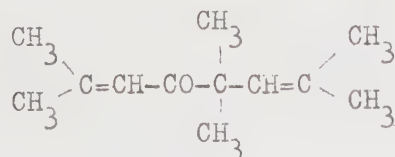
monoxime F = 155 - 156° C

IR dans CHCl₃ (cm⁻¹) (résidu. étheré brut, réduction en milieu anhydre protique) : 2976 (T.F.), 2941 (i.), 2882 (i.), 1706 (T.F.), 1449 (M.), 1370 (F.), 1351 (i.), 1299 (M.), 1212 (i.), 1276 (M.), 1111 (F.), 1064 (F.), 1000 (f.), 940 (f.), 925 (M.), 900 (f.).

(b) Tétraméthyl-2, 5, 5, 7 octadiène-2,6 one-4

purification P.V.C. temps de rétention 26 mn .

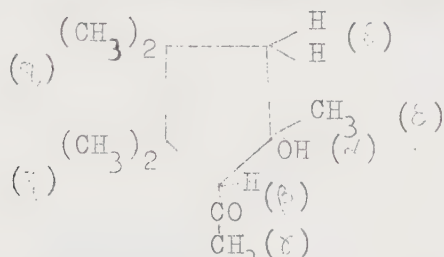
Semicarbazone F = 182° - 183° C .



IR dans CCl_4 (cm^{-1}) : 3000 (T.F.), 2940 (F.), 2924 (i.), 2732 (t.f.), 1701 (T.F.), 1667 (f.), 1443 (F.), 1383 (i.), 1370 (F.), 1348 (M.), 1220 (f.), 1190 (M.), 1176 (M.), 1073 (i.), 1058 (F.), 971 (M.), 943 (f.), 840 (M.), 830 (M.).

R.M.N. dans CCl_4 (voir p.66).

(c) Pentaméthyl-1, 3, 3, 4, 4 acétyl - 2 cyclopentanol - 1 (cis)



Purification C.P.V. : temps de rétention : 79 mn .

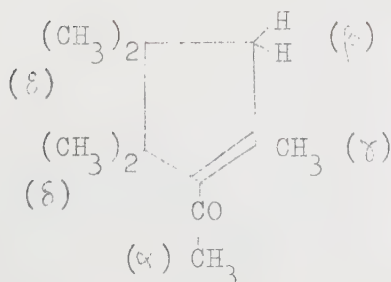
IR dans CCl_4 (cm^{-1}) : 3484 (F.), 2959 (T.F.), 2874 (f.), 1681 (T.F.), 1449 (i.), 1370 (F.), 1351 (i.), 1333 (T.F.), 1305 (f.), 1258 (f.), 1217 (t.f.), 1189 (T.F.), 1181 (i.), 1149 (T.F.), 1042 (f.), 943 (M.), 909 (f.).

R.M.N. dans CCl_4

$\delta = 4,71$	p.p.m. (1H)	Singulet : proton alcoolique (α)
$\delta = 2,70$	p.p.m. (1H)	Singulet : proton tertiaire (β)
$\delta = 2,17$	p.p.m. (3H)	Singulet : méthyle (δ)
$\delta = 1,70$	p.p.m. (2H)	Massif : deux protons (ϵ)
$\delta = 1,24$	p.p.m. (3H)	Singulet : méthyle (ϵ)
$\delta = 1,05$ et $0,99$	p.p.m. (3H)+(3H)	2 Singulets : méthyles (ζ)
$\delta = 0,92$	p.p.m. (6H)	Singulet : 2 méthyles (η)

(e) Pentaméthyl - 1, 3, 3, 4, 4 acétyl - 2 cyclopentène -1 (désoxy mésityl oxyde)

Purification P.V.C. : temps de rétention 40 mn .



IR dans CCl_4 : 2976 (T.F.), 2924 (i.), 2890 (i.), 2849 (f.), 1667 (T.F.), 1621 (f.), 1451 (F.), 1429 (i.), 1374 (f.), 1368 (M.), 1353 (M.), 1332 (F.), 1282 (F.), 1190 (F.), 1163 (M.), 1136 (f.), 1031 (f.), 952 (t.f.), 930 (t.f.), 877 (M.).

R.M.N. dans CCl_4

$\delta = 2,20$ p.p.m. (3H)	Singulet : méthyle (α)
$\delta = 2,15$ p.p.m. (2H)	Massif : 2 protons (β) du cycle
$\delta = 1,90$ p.p.m. (3H)	Massif : méthyle (γ)
$\delta = 0,95$ p.p.m. (6H)	Singulet : méthyles (δ) et (ϵ)
$\delta = 0,89$ p.p.m. (6H)	Singulet

U.V. (alcool absolu) : $\lambda_{\text{max}} = 251 \text{ m}\mu$; $\epsilon_{\text{max}} = 11\ 100$.

Polarographie $E_{1/2} = 1,798 \text{ V}$ (milieu hydroalcoolique à 20 % alcool, pH 7)

Constantes physiques

$E_{14,5} = 86 - 87^\circ \text{ C}$
$n_D^{21} = 1,473$
$d_4^{20} = 0,9083$

trouvées par WIEMANN et

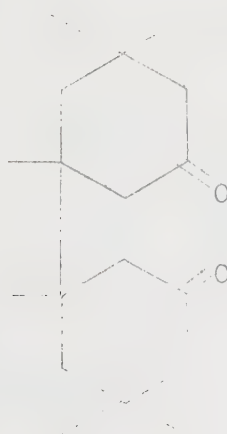
$E_{15} = 96^\circ \text{ C}$	KOLOBIELSKI
$n_D^{19} = 1,475$	
$d_4^{19} = 0,9095$	

Microanalyse $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$

	C	H	O
calc.	79,99 %	11,13 %	8,98 %
tr.	80,07 %	11,04 %	8,96 %

ISOPHORONE

(g) Édicétone



$F = 163 - 164^\circ \text{ C}$

Recristallisation dans l'acide acétique.

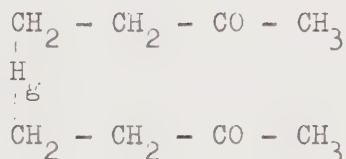
Un seul isomère est isolé

I.R. dans CHCl_3 (cm^{-1}) : 2959 (T.F.), 2933 (i.), 2874 (i.), 1695 (T.F.), 1460 (i.), 1418 (M.), 1389 (f.), 1370 (t.f.), 1351(f.), 1279 (F.), 1227 (M.), 1202 (i.), 1100 (f.)

R.M.N. dans CDCl_3 (voir p.64).

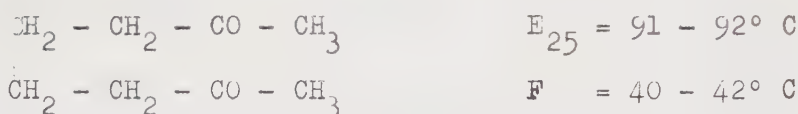
METHYL-VINYL-CETONE

(h) Dérivé mercurique



Infrarouge dans CCl_4 (cm^{-1}) : 2950 (i.), 2924 (F.), 2874 (i.), 1706 (T.F.), 1420 (i.), 1404 (M.), 1353 (F.), 1170 (F.), 1117 (M.),

(i) Octanedione - 2,7



Spectre I.R. dans CCl_4 (cm^{-1}) : 3012 (f.), 2941 (F.), 2899 (i.), 1709 (T.F.), 1408 (F.), 1357 (T.F.), 1232 (f.), 1171 (M.), 1147(M.).

R.M.N. dans CCl_4 (voir p.69).

C)REDUCTION DES CETONES ALIPHATIQUES AROMATIQUES

BENZALACETONE

(1) Polymère obtenu en milieu anhydre aprotique

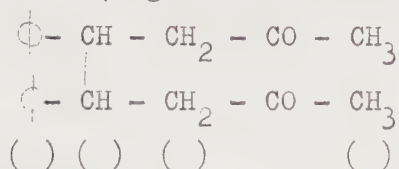
F = 130 - 150° C (purification dans l'éther de pétrole)

Spectre I.R. dans CHCl_3 : 3546 (M.), 3413 (M.), 3096 (i.), 3077(f.), 3040 (i.), 3021 (F.), 2941 (M.), 1706 (T.F.), 1667 (f.), 1600 (F.), 1493 (F.), 1449 (F.), 1351 (M.), 1290 (f.), 1227 (f.), 1156 (f.), 1073 (f.), 1029 (M.), 910 (f.), 690 (T.F.).

	C	H	O
<u>Microanalyse</u> tr.	79,95 %	11,19 %	8,59 %

(m) Edicétone : diphényl - 4,5 Octanedione - 2,7

F = 154° C Recristallise dans l'éther sulfurique
(aiguilles blanches)



I.R. dans CHCl₃ (cm⁻¹) : 3096 (i.), 3077 (i.), 3040 (i.), 3021 (M.),
2941 (t.f.), 2915 (t.f.), 1706 (T.F.), 1600 (t.f.), 1493 (M.),
1449 (M.), 1408 (M.), 1361 (F.), 1274 (M.), 1227 (F.), 1205 (F.),
1149 (F.), 1075 (M.), 1015 (M.), 950 (f.), 690 (T.F.).

R.M.N. dans CDCl₃

δ = 7,30 p.p.m., (intensité relative 5), Singulet : (protons
du noyau α)

δ = 3,40 p.p.m., (intensité relative 1), Massif : (proton
tertiaire β)

δ = 2,45 p.p.m., (intensité relative 2), Massif : (protons γ)

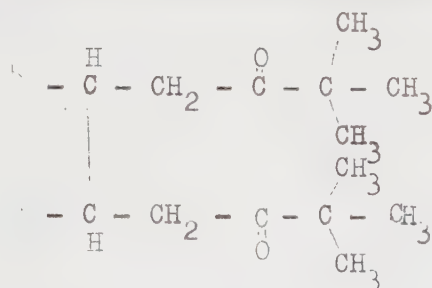
δ = 1,72 p.p.m., (intensité relative 3), Singulet : (méthyle δ)

Microanalyse C₂₀ H₂₂ O₂

	C	H	O
Calc.	81,66 %	7,45 %	10,89 %
tr.	81,49 %	7,62 %	11,39 %

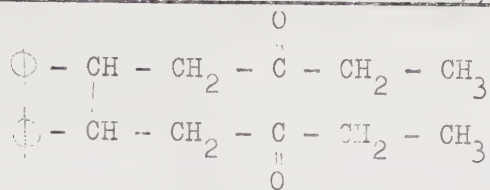
BENZALPINACOLINE

(o), (n) Edicétones diphényl - 5,6 tétraméthyl - 2, 2, 9, 9 décane
dione - 3,8



n. PROPYLSTYRYLCETONE

(q) Diphényl- 5,6 décanedione - 3,8



F = 188 - 189° C (méso-dl)

recristallisé dans l'alcool

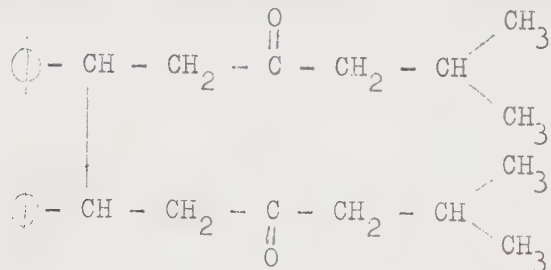
Spectre I.R. dans CHCl₃ (cm⁻¹) : 3067 (i.), 3030 (i.), 3012 (f.), 2976 (F.), 2941 (i.), 2882 (f.), 1701 (T.F.), 1597 (f.), 1493 (M.), 1449 (m.), 1355 (M.), 1330 (M.), 1258 (f.), 1255 (f.), 1193 (f.), 1087 (f.), 1029 (f.), 694 (T.F.).

Microanalyse C₂₄ H₃₀ O₂

	C	H	O
Calc.	82,30 %	8,58 %	9,12 %
tr.	81,90 %	8,65 %	9,05 %

ISOBUTYLSTYRYLCETONE

(r) Diphényl - 6,7 diméthyl - 2,11 doucenedione - 4,9



F = 165 - 166° C (méso-dl)

recristallisé dans l'alcool

Spectre I.R. dans CHCl₃ (cm⁻¹) : 3096 (i.), 3077 (i.), 3040 (i.), 3021 (f.), 2976 (F.), 2941 (i.), 2882 (f.), 1701 (T.F.), 1597 (f.), 1493 (M.), 1466 (M.), 1449 (M.), 1404 (f.), 1368 (F.), 1333 (f.), 1282 (f.), 1227 (f.), 1202 (f.), 1170 (f.), 1138 (f.), 1063 (F.), 1030 (f.), 952 (f.), 699 (T.F.).

Microanalyse C₂₆ H₃₄ O₂

	C	H	O
Calc.	82,50 %	9,00 %	8,50 %
tr.	82,33 %	9,25 %	8,45 %

II - TECHNIQUES POLAROGRAPHIQUES

Trois polarographes ont été utilisés dans cette étude :

- Nous avons tracé, en milieu aqueux, les courbes I/V avec un polarographe PO₄ Radiometer.
- En milieu anhydre, les polarogrammes ont été obtenus avec un polarographe AMEL, Mod. 462, à 3 électrodes.

Le potentiostat, incorporé à l'appareil, nous a permis de réaliser l'électrochimie préparative des diverses cétones éthyléniques.

- Les courbes I/V, pour des vitesses de variations linéaires de potentiel par rapport au temps élevées, ont été réalisées avec un polarographe oscillographique AMEL Mod. 448. L'anode est toujours constituée par une couche de mercure, considérée comme impolarisable.

Dans l'étude en milieu aqueux, la solution de support a été constituée par une solution de sel métallique, soit dans l'eau distillée, soit dans un mélange hydroalcoolique à 20 % d'éthanol. Le pH a été fixé grâce à un tampon, et une solution de méthylcellulose (à 0,10 %), destinée à supprimer les maximum et les prévalges d'adsorption, a été ajoutée, quand le besoin s'en faisait sentir.

- Le sel métallique est, sauf indication, le chlorure de sodium ou le chlorure de potassium. Pour observer les stades de réduction, aux potentiels inférieurs à - 2V, nous avons dû remplacer ce sel alcalin par du bromure de tétraéthylammonium.
- La conception du tampon a été inspirée, pour une très large part, de CAPPELINA (52). Il consiste en une base forte, d'une part, de concentration 0,04 N pour un milieu considéré comme mal tamponné, et 0,4 N pour un milieu bien tamponné (100 fois la concentration en substance réductible) et, d'autre part, en un mélange d'acides acétique, borique, et phosphorique d'égale concentration molaire. Le tampon ainsi obtenu a un pouvoir tampon très uniforme dans toute la gamme des pH. La quantité d'acide ajoutée à la solution dépend du pH désiré.

- La solution ainsi définie a été désoxygénée grâce à un barbotage soigné d'azote, durant une dizaine de minutes. Afin de s'assurer que l'azote ainsi utilisé était lui-même absolument exempt d'oxygène, il a paru nécessaire de lui faire traverser une solution de pyrogallol en milieu basique.

En milieu anhydre, le solvant a été le diméthylformamide anhydre. Un nombre important de travaux mentionne l'emploi, en milieu anhydre ainsi défini, comme électrolyte indifférent, soit du nitrate de sodium (53), soit du chlorure de lithium, soit de l'iodure de tétraéthylammonium (54). Dans notre étude, le bromure de tétraéthylammonium, bien que peu soluble, s'est très bien comporté, et nous a permis d'obtenir de bonnes courbes en polarographie classique, jusqu'à des potentiels très négatifs (- 2,8 V). Des solutions contenant 0,2 N d'iodure de tétrabutylammonium ont également été utilisées. L'usage de ce sel, plus soluble, a surtout été consacré à l'électrochimie préparative.

Le phénol (ou l'acide acétique), apporte ici l'hydrogène nécessaire à la réduction (formation de radicaux électriquement neutres). Nous avons renoncé à l'emploi d'acides plus forts dans ce solvant (acide benzoïque et acide iodhydrique), car la présence de protons libres dans la solution provoque des vagues d'effet souvent gênant.

Un problème plus particulier concerne les capillaires utilisés comme cathode. Le tableau ci-dessous donne tous renseignements sur les constantes des capillaires.

:	m (mg/o)	T (Cr)	T (-2,5V)
Capillaire A (Chap. I)	1,125	5,9 s	1,8 s
Capillaire B (Chap. II)	1,129	6,6 s	2,1 s
Capillaire C (Chap. IV, V)	1,110	5,7 s	1,4 s
Capillaire D (oscillo)	0,058 ± 0,02	Delay time t=2s	
Capillaire E (Chap. IV, V, VI)	0,580	T = 1 s	
Capillaire F (Chap. IV, V, VI)	0,454	T = 1 s	
:	:	:	:

III - PURIFICATION DES PRODUITS CHIMIQUES

a) Solution de support

Il nous a fallu purifier, pour la solution soumise à l'électrolyse deux substances :

- Le bromure de tétraéthylammonium possède toujours une faible quantité de sels alcalins qui se réduisent à un potentiel voisin de - 2 V, donnant ainsi naissance à une vague parasite de courant limite souvent important, si bien qu'il a paru nécessaire de l'éliminer. Pour cela, nous avons utilisé la méthode de recristallisation citée par MARTINET (59), c'est-à-dire recristallisation dans un mélange hydroalcoolique à 66 % d'éthanol (100 g de sel pour 170 cc de solvant). Nous avons également utilisé le bromure de tétraéthylammonium Fluka pour polarographie, qui nous a donné d'excellents résultats.
- Le diméthylformamide, livré dans le commerce est souvent souillé d'impuretés (amines issues de sa décomposition) et son caractère hygroscopique fait que la quantité d'eau qu'il contient n'est pas négligeable. Nous avons éliminé l'eau par séchage sur sulfate de sodium anhydre (ou carbonate de sodium), cette opération étant suivie de trois à quatre distillations sur colonnes à remplissage statique. Le diméthylformamide ainsi obtenu peut être considéré comme pur et apte à l'utilisation en polarographie. Ses données physiques sont les suivantes :

E_{270}	=	115 - 116° C
n_D^{21}	=	1,4286
d_4^{20}	=	0,9508
$H_2O \%$	=	0,01

b) Préparation et purification des cétones éthyléniques

- (*) Les cétones éthyléniques aliphatiques, employées en polarographie sont très connues, et sauf pour l'éthylidène acétone, aucune préparation n'a été nécessaire.

Les constantes physiques trouvées pour l'oxyde de mésityle, l'isophorone, la méthylvinylcétone et la phorone sont bien en accord avec celles données par la littérature.

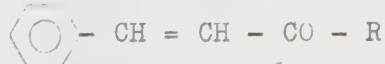
Quant à l'éthylidène acétone, elle a été préparée par aldolisation de l'acétone et l'éthanol, suivie d'une déshydratation à chaud sur acide oxalique (55).

La pureté a été vérifiée, dans tous les cas, grâce à la chromatographie en phase vapeur. Les chromatogrammes obtenus pour l'oxyde de mésityle et l'éthylidène acétone montrent l'existence d'une impureté (de l'ordre de 5 %). Cette impureté est certainement la cétone β,δ -éthylénique qui existe en équilibre avec la cétone α,β -éthylénique (56). Dans une telle molécule, la conjugaison est rompue, et il est facile de prévoir que ce produit n'est pas réductible au potentiel où se réduit la forme α,β . Il en résulte que les coefficients de diffusion peuvent se trouver entachés d'une faible erreur par défaut.

c) Cétones α,β -éthyléniques aromatiques

La préparation des cétones α,β -éthyléniques aromatiques est assez simple. Nous l'avons effectuée par crotonisation du benzaldehyde avec une cétone du type $R_1-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{R}_2$, en solution sodique à 5 %, en mélange hydroalcoolique à 50 % d'éthanol.

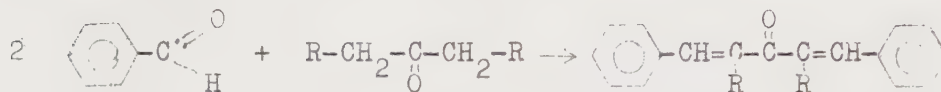
Les constantes physiques sont portées tableaux (VIII) I et 2. Dans tous les cas, la structure a été vérifiée par spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire. Pour les cétones éthyléniques de structure générale de la forme



des spectres AB, centrés vers $\delta = 7$ p.p.m. ($J_{AB} \sim 16$ c.p.s.), permettent de vérifier la structure trans pour les deux protons éthyléniques.

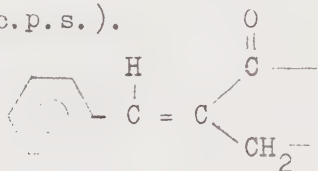
γ) Cétones α,α'-diéthyléniques aromatiques

Si, dans le mélange réactionnel, le benzaldéhyde est en net excès, et la cétone possède deux groupements méthylènes en α du carbonyl, la réaction peut se poursuivre et conduire à une cétone diéthylénique.



Les constantes physiques des cétones de ce type sont données tableau (IX) 3. Remarquons que, seule, la plus simple, la dibenzalacétone (R = H) donne en R.M.A. un spectre AB centré à $\delta = 7,42$ p.p.m. ($J_{AB} = 16$ c.p.s.).

La structure trans des autres cétones diéthyléniques peut être établie pour la dibenzalcyclopentanone et la dibenzalcyclohexanone, pour lesquelles on observe un triplet pour le proton, avec une constante de couplage avec les 2 protons en β très faible ($J = 2$ c.p.s.).



Si, dans ces cas, la structure trans peut être aussi affirmée, sa confirmation devient plus problématique pour la dibenzalcycloheptanone, et la benzalcycloheptanone. Dans le premier cas, le pic du proton éthylénique ($\delta = 7,35$ p.p.m.) est noyé dans le massif du noyau aromatique. Dans le second cas, le proton éthylénique ($\delta = 7,55$ p.p.m.) ne montre aucun couplage avec les 2 protons en β, peut-être par suite, justement, de la grande torsion imposée à la double liaison, du fait de l'encombrement.

X	Constantes physiques			Raies IR permettant de vérifier la structure (μ en microns)
	trouvées	Littérature	Réf.	
H	F=41-42°C	F=42°C E=262°C	(57)	CH Cl ₃ 5,93 ; 6,01 ; 6,22 ; 6,40 ; 10,30.
4 OMe	F=69-70°C	F=73°C	B.VIII.131	CH Cl ₃ 3,51 ; 5,95 ; 6,02 ; 6,16 ; 6,25 ; 6,37 ; 10,29.
3 OMe	E ₁₆ =171,5-172°C	E ₈ =173°C	B.VIII.559	CH Cl ₃ 3,52 ; 5,94 ; 6 ; 6,16 ; 6,22 ; 6,32 ; 10,28.
4 Me	E ₁₆ =148-149°C F=34-35°C	E ₁₆ =155-156°C F=34-35°C	B.VII.374	CH Cl ₃ 5,91 ; 6 ; 6,15 ; 6,21 ; 6,40 ; 10,26.
3 Me	E ₁₆ =148-148,5°C	-	-	CH Cl ₃ 5,92 ; 6 ; 6,10 ; 6,19 ; 6,22 ; 10,25.
4 NH ₂	F=106-107°C	F=81°C	(100)	CH Cl ₃ 2,85 ; 2,92 ; 5,96 ; 6,02 ; 6,20 ; 6,28 ; 6,38 ; 10,25 ; 10,29.
4 Cl	F=49-50°C	F=50-51°C	B.VII.367	CH Cl ₃ 5,91 ; 6,01 ; 6,15 ; 6,22 ; 6,29 ; 6,40 ; 10,28.
3 Cl	E ₁₇ =157-158°C	-	-	CH Cl ₃ 5,91 ; 6 ; 6,10 ; 6,20 ; 6,28 ; 6,40 ; 10,25.
3 OH	F=85-86°C	-	-	CH Cl ₃ 2,78 ; 3,00 ; 5,93 ; 6 ; 6,1 ; 6,15 ; 6,22 ; 6,32 ; 10,28.
4 OH	F=100-101°C	F=102-103°C	B.VIII.131	CH Cl ₃ 2,79 ; 3,1 ; 6,01 ; 6,12 ; 6,25 ; 6,34 ; 10,30.

TABEAU VIII (1)

Série



R	Constantes physiques			Raies IR permettant de vérifier la structure (μ en microns)
	trouvées	Littérature	Réf.	
Et	$E_{15}=143-145^{\circ}\text{C}$ $F=38-39^{\circ}\text{C}$	$F=38-39^{\circ}\text{C}$	B.VII.373	CH Cl_3 5,95 ; 6,04 ; 6,23 ; 6,36 ; 10,30.
iBu	$E_{12,5}=151,5-152^{\circ}\text{C}$	-	-	CH Cl_3 5,99 ; 6,10 ; 6,25 ; 6,36 ; 10,30.
nHex	$F=31-32^{\circ}\text{C}$	-	-	C Cl_4 5,92 ; 6,01 ; 6,22 ; 6,37 ; 10,19 ; 10,30.
i.Pr	$E_{13}=143-144^{\circ}\text{C}$	$E_{11}=147^{\circ}\text{C}$	B.VII.1376	CH Cl_3 5,95 ; 6,01 ; 6,22 ; 6,35 ; 10,16 ; 10,26.
t.Bu	$E_{25}=153-154^{\circ}\text{C}$ $F=40-41^{\circ}\text{C}$	$E_{25}=154^{\circ}\text{C}$ $F=41^{\circ}\text{C}$	B.VII.378	C Cl_4 5,91 ; 6,20 ; 6,33 ; 10,15 ; 10,22.

TABLERAU VIII (2)Série $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO} - \text{R}$

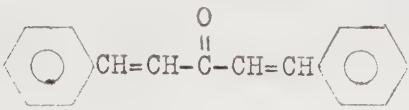
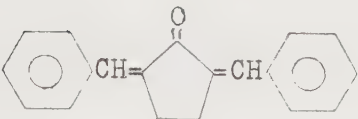
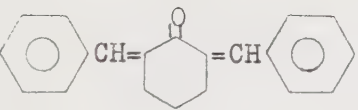
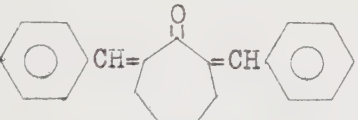
Formule	Constantes physiques			Raies IR permettant de vérifier la structure (μ en microns)
	trouvées	Littérature	Ref.	
	F=111-112°C	F=112-112,5°C	B.VII.500	CCl ₄ 5,98 ; 6,05 ; 6,20 ; 6,25 ; 6,35 ; 10,17 ; 10,25.
	F=191-192°C	F=191°C	B.VII.513 (95)	CHCl ₃ 5,91 ³ ; 6,18 ; 6,21 ; 6,38 ; 10,17 ; 10,25.
	F=112-113°C	F=117°C	B.VII.514 (95)	CCl ₄ 6,00 ; 6,21 ; 10,40.
	F=102-103°C	F=108°C	(95)	CCl ₄ 6,00 ; 6,25 ; 10,40 ; 10,61.

TABLEAU VIII (3)

C O N C L U S I O N

L'étude systématique, par polarographie classique, voltamétrie à variation linéaire de potentiel, et électrochimie préparative, effectuée en milieu aqueux et anhydre, nous a permis d'apporter une contribution importante à l'étude de la réduction polarographique du groupement :



En particulier, il nous a été possible :

- a) d'affirmer quelle est la participation du proton, en milieu acide dans la réduction, et de remarquer l'influence de la cinétique de la protonation sur les courbes intensité-potentiel, en soulignant l'importance du pouvoir tampon de la solution.
- b) de mettre en évidence l'existence de dimérisations en milieux anhydres aprotique et protique, et ainsi apporter des données nouvelles à l'étude de l'électroréduction des cétones α, β - éthyléniques. Ceci n'a été possible qu'en opérant à des potentiels toujours très négatifs (-2 à -2,8 volts) ; ce domaine de potentiels n'avait été encore que peu exploré en polarographie.
- c) d'appliquer les relations de HAMMETT et de TAFT aux vitesses spécifiques de dimérisation des radicaux (polarographie classique et oscillographie). Une telle étude, qui, à notre connaissance, n'avait jamais été entreprise sur les cétones α insaturées, nous a permis de vérifier la spécificité de la réaction de dimérisation en β dicétones, pour un assez grand nombre de cétones éthyléniques aromatiques et de rendre compte du rôle de la protonation du groupement carbonyle, en milieu anhydre protique, en présence de phénol.

- d) d'appliquer les résultats acquis avec les cétones monoéthyléniques à la résolution des mécanismes d'électroréduction des cétones α, α' -diéthyléniques.
- e) de préparer par voie électrochimique un nombre important d' Σ dicétones symétriques (certaines n'avaient pas encore été isolées chimiquement) et de résoudre par polarographie les mécanismes de cyclisation observés en milieu basique avec ces dicétones.
- f) d'isoler un dérivé mercurique dans le cas précis de la réduction de la méthylvinylcétone, permettant ainsi d'expliquer la relative stabilité des radicaux, issus de la réduction des cétones éthyléniques aliphatiques, à la surface de l'électrode.

Dans l'ensemble, l'étude de la réduction en milieu anhydre tient une place prépondérante dans cette étude.

En éliminant le rôle complexe joué par l'eau, il nous a été souvent possible de préciser, dans les mécanismes de réduction, les diverses réactions possibles avec le proton, et leurs influences sur la morphologie des courbes intensité-potentiel. Le mode de réduction assez particulier du groupement carbonyle en milieu anhydre nous a permis d'éclaircir, dans une large mesure, les problèmes posés par les solvants aqueux, beaucoup plus complexes.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) I.M. KOLTOFF et J.J. LINGUANE, Polarography, Interscience Publishers, New York, 1952.
- (2) G.W.C. MILNER, The principles and applications of polarography, Longmans, Green and Co., London, 1957.
- (3) P.J. ELVING and P.W. LOVELAND, Chemical Reviews, (1952), 51-1, 67.
- (4) J.E.B. RANGLES, Trans. Faraday Soc. (1948), 322.
- (5) P. DELAHAY, J. Amer. Chem. Soc. (1958), 75, 1190.
- (6) P. DELAHAY and J.E. STRASSNER, J. Amer. Chem. Soc., (1951), 73, 5219.
- (7) P. ZUMAN, Organic Polarographic Analysis, Pergamon Press, (1964), 220
- (8) H. SCHMIDT et M. VON STACKELBERG, Modern Polarographic Methods, Acad. Press, (1964), 20.
- (9) R. PASTERNAK, Helv. Chim. Acta, (1948), 31, 753.
- (10) T.S. IVICHER, E.N. ZILBERMAN et E.M. PEREPLETCHIKOVA, Zh. fiz. khim., (1965), 39, 749.
- (11) R. BRDICKA, V. HANUS and J. KOUTECKY, Progress in Polarography, John Wiley, (1962), 145.
- (12) P. ZUMAN, J. TENYGL, and M. BREZINA, Coll. Czech. Chem. Comm., (1961) 26, 380.
- (13) N. STEINBERGER, G.L. FRAENKEL, J. Chem. Phys., (1964), 40, 723.
- (14) C.W. JOHNSON et AL, J. Amer. Chem. Soc., (1958), 80, 1021.
- (15) L.P. HAMMETT, Physical Organic Chemistry, (1940), 271.
- (16) I.M. KOLTOFF and J.J. LINGUANE, "Polarography", Interscience Publ. N.Y., p.52.
- (17) J. KOUTECKY and J. KORYTA, Electrochim. Acta, (1961), 3, 318.
- (18) R.A. DAY and J.J. KIRKLAND, J. Amer. Chem. Soc., (1950), 72, 2766.
- (19) E. LAVIRON, Coll. Czech. Chem. Comm. (1965), 30, 4219.
- (20) I.M. KOLTOFF and J.J. LINGUANE, Polarography, Interscience Publishers, N.Y., p.242-245.
- (21) R.M. POWERS and R.A. DAY, J. Org. Chem., (1959), 24, 722.

- (22) J.W. LOVELAND and P.J. ELVING, J. Chem. Rev., (1952), 117, 1.
- (23) J.W. LOVELAND and P.J. ELVING, J. Phys. Chem., (1952), 56, 945.
- (24) J.W. LOVELAND and P.J. ELVING, J. Phys. Chem., (1952), 56, 935.
- (25) J.W. LOVELAND and P.J. ELVING, J. Phys. Chem., (1952), 56, 250.
- (26) J. HEYROVSKY, Coll. Trav. Chim. Tchechoslov., (1948), 927.
- (27) P. ZUMAN, Organic Polarographic Analysis, Pergamon Press., (1964), 237.
- (28) M. ALSHWORTH, Coll. Czech. Chem. Comm., (1948), 13, 229.
- (29) P. MARTINET, R. RAMBAUD, J. SIMONET, 88ème Congrès des Sociétés Savantes, 113.
- (30) G.J. HOIJTINK, J. VAN SCHOOTEN, Rec. Trav. Chim., (1954), 73, 355.
- (31) P.H. GIVEN, M.E. PEOVER and J.J. SHOEN, J. Chem. Soc., (1958), 2674.
- (32) P.H. GIVEN and M.E. PEOVER, Advances in Polarography, (1960), 948.
- (33) S. WAWZONEK, R. BERKEY, E.W. BLAHA and M.E. RUNNER, J. Electrochem. Soc., (1956), 103, 456.
- (34) D.E.G. AUSTEN, P.H. GIVEN, O.J. INGRAM and M.E. PEOVER, Nature, (1958) 182, 1784.
- (35) P.H. GIVEN and M.E. PEOVER, Nature, (1959), 184, 1064.
- (36) D.M. COULSON, Transfaraday Soc., (1946), 42, 106.
- (37) D.M. COULSON, W.R. CROWELL, J. Amer. Chem. Soc., (1952), 74, 1294.
- (38) L. HOLBEK et D. MARQUATING, Naturwiss., (1962), 49, 468.
- (39) J. WIEMANN et M. JON, Bull. Soc. Chim., (1958), 1125.
- (40) J. WIEMANN et M. JON, Bull. Soc. Chim., (1955), 285 .
- (41) J. WIEMANN et Ch. CLACHET, Compt.rendu, (1948), 226, 923.
- (42) J. WIEMANN et P. MAITTE, Bull. Soc. Chim., (1952), 430.
- (43) G. SHIMA, Mme. Coll. Sci. Kyoto Univer. 12 A, (1929), 327.
- (44) P.H. GIVEN and M.E. PEOVER, J. Chem. Soc., (1959), 1602.
- (45) M. VON STAKELBERG and W. STRACKE, Z. Electrochem., (1949), 3, 118.
- (46) P. ZUMAN, Advances in Polarography, Pergamon Press, (1960).
- (47) A.P. TOMILOV and M. Ya. FIOSHIN, Chem. Rev., (1963), 32, 37.
- (48) P. ZUMAN and MICHL, Nature, (1961), 192, 655.
- (49) J. WIEMANN, Bull. Soc. Chim., (1964), 2545.
- (50) S. WAWZONEK et A. GUNDERSEN, J. Electrochem. Soc., (1964), 3, 111.
- (51) P.J. ELVING and J. LEONE, J. Amer. Chem. Soc., (1958), 80, 1021.

- (52) F. CAPPELINA, Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, (1958), 16, 109.
- (53) J.M. HALE and R. PARSONS, Advances in Polarography, Pergamon Press, (1960), 965.
- (54) POWERS R.M., Dissertation Abstr., (1958), 19, 2445.
- (55) V. GRIGNARD et FLUCHAIRE, Ann. Chim., (1928), 109, 10;
- (56) DUPONT et MENUT, Bull. Soc. Chim., (1939), 1215.
- (57) E.H. HUNTRESS and S.P. MULLIKEN, Identification of Pure Organic Compounds, New York, J. Wiley, 1957.
- (58) V. GRIGNARD, Traité de Chimie Organique, VII, (1950), 1146.
- (59) P. MARTINET, thèse, Clermont-Fd, 1962, p.113.
- (60) J.B. BENTLEY, K.B. EVERARD, R.J.B. MARSDEN and L.E. SUTTON, J. Chem. Soc., (1949), 2857.
- (61) J. SIMONET, thèse, Clermont-Fd, 1965.
- (62) P.H. GIVEN and M.E. PEOVER, J. Chem. Soc., (1960), 385 et 465.
- (63) D.J. CRAM, Fundamentals of Carbanion Chemistry, Acad. Press., 1965.
- (64) G.W.C. MILNER, (loc. cit.), p.473.
- (65) P. MARTINET, (loc. cit.), p.72.
- (66) G. CAUQUIS, Bull. Soc. Chim., (1966), 459.
- (67) J.M. SAVEANT, Journées d'étude et d'information sur les solvants, (16.9.1965), Paris.
- (68) W. KEMULA et Al., Naturwiss., (1960), 47, 514.
- (69) A.A. GUNDERSEN, thèse U.S.A., Diss. Abstr., (1962), 23, 70.
- (70) L.F. HALMETT, Physical Organic Chemistry, M.C. Graw Hill, N.Y., (1940), p. 184 ...
- (71) H. JAFFE, Chem. Rev., (1953), 53, 191.
- (72) R.W. TAFT, Separation of Polar, Steric and Resonance Effects in Reactivity, in the book "Steric Effects in Organic Chemistry". Ed. by N.S. NEWMAN, J. WILEY, N.Y., (1956).
- (73) E. LAVIRON et C. DEGRAND, Bull. Soc. Chim., (1966), 2194.
- (74) P. ZUMAN, Contributi Teorici e Sperimentali di Polarografia, (1960), V, 229.
- (75) E. LAVIRON et J.C. LUCY, Bull. Soc. Chim., (1966), 2202.
- (76) M. KOLOBIELSKI et J. WIEMANN, compt.rendu, 238, 1039, (1954).

- (77) J. TACUSSEL, Bull. Soc. Chim., (1966), 811.
- (78) S.G. MAIRANOVSKII, V.N. PAVLOF, Z. Fiz. Khim. (trad. anglaise), (1964), 38, 980.
- (79) Yu. V. VODZINSKII, I.A. KORSHUNOV, Ser. Khim., (1958), 32, 25.
Yu. V. VODZINSKII, I.A. KORSHUNOV, Z. Fiz. Khim., (1953), 63 et 1152.
- (80) J. SIMONET, Travaux non publiés.
- (81) J.D. ROBERTS and M.C. CASERIO, Basic Principles of Organic Chemistry, W.A. Benjamin, Inc. N.Y., (1964).
- (82) J. KOSSANYI, Bull. Soc. Chim., (1965), 714.
- (83) J.M. SAVEANT and E. VIANELLO, Electrochim. Act., (1963), 8, 905.
- (84) G. CULBERSTON and R. PETTIT, J. Amer. Chem. Soc., (1963), 85, 741.
- (85) P. PAPOFF, J. Amer. Chem. Soc., (1959), 81, 3254.
- (86) P. VALENTA, Coll. Czech. Chem. Comm., (1960), 25, 853.
- (87) M. KOLOBIELSKI et J. WIEMANN, Compt. rendu, 233, 691, (1951).
- (88) S. WAWZONEK and A. GUNDERSEN, J. Electrochem. Soc. U.S.A., (1960), 107, 537.
- (89) P. ZUMAN, J. CHODKOWSKI, and E. SANTAVY, Coll. Czec. Chem. Comm., (1954), 19, 46.
- (90) J.F.J. DIPPY and R.L. LEWIS, Rec. Trav. Chim., (1937), 56, 1000.
S. TAKAGA and T. SAGAGUTI, J. Pharm. Soc. Japan, (1938), 58, 797.
- (91) G.A. HILL and S. SUSSELMAN, J. Amer. Chem. Soc., (1931), 53, 4424.
- (92) Y. DEUX, Compt. Rendu, 208, 522, (1939).
- (93) L. CANONICA et T. BACCHETTI, Atti. Accad. Nazl. Lincei. Rend. Classe. Sci. Fis., Mat. e Nat., (1951), 10, 479.
- (94) J. TIROUFLET et R. DABARD, Contributi Teorici e Sperimentali di Polarografia, Supp. a la Ricerca Sci., (1959), IV, 211.
- (95) R. CORNUBERT et Al. Bull. Soc. Chim., (1938), p. 509, 513, 520, 1490.
- (96) A. HALLER et R. CORNUBERT, Compt. Rend., (1925), 181, 81.
- (97) W.S. JOHNSON, J. Am. Chem. Soc., (1943), 65, 1317.
- (98) R. BALTZLY, E. LORZ, P.B. RUSSEL and F.M. SMITH, J. Amer. Chem. Soc., (1955), 77, 624.
- (99) E.A. BRAUDE, W.F. FONBES, and E.A. EVANS, J. Chem. Soc., (1953), 2202.

- (100) RUPE et SIEBEL, Chemisches Zentralblatt, (1906), C, II, 1324.
- (101) J.E. LEFFLER et E. GRUNWALD, Rates and Equilibria of Organic Reactions John Wiley, (1963), p. 215.
- (102) B. FURTH, Bull. Soc. Chim., (1967), 650.
- (103) J.M. SAVEANT, Bull. Soc. Chim., (1967), 271.
- (104) G.S. ALBERT et I. SHAIN, Anal. Chem., (1963), 35, 1859.
- (105) J. TIROUFLET et E. LAVIRON, TALENTA, (1965), 12, 1105.
- (106) J. KOUTECKY et V. HANUS, Coll. Czech. Chem. Commun., (1955), 20, 124.
- (107) S.G. MAIRANOVSKII, Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel Khim. Nauk., (1961), 12, 2140.
- (108) P.J. ELVING, O.H. MULLER, S. WAWZONEK, H.J. ASTLE and L. MEITES, Anal. Chem., (1950), 22, 482.

T A B L E D E S M A T I E R E S

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>GENERALITES SUR LA POLAROGRAPHIE</u>	5
<u>PREMIERE PARTIE</u> -- Etude de la réduction polarographique des cétones α, β éthyléniques en milieu aqueux.	
<u>Chapître premier</u> : Rôle et influence du proton dans la réduction polarographique des cétones éthyléniques en milieu aqueux.	18
A) Vague prépondérante en milieu acide	23
B) Vague prépondérante en milieu basique	26
C) Importance du pouvoir tampon - Influence de la vitesse de protonation sur les courbes intensité-potentiel	28
D) Emploi de méthodes transitoires rapides dans l'étude du rôle du proton	37
<u>Chapître second</u> : Comportement des cétones α, β éthyléniques en milieux peu acide et basique. Second stade de réduction à un électron.	54
<u>Chapître troisième</u> : Réduction à potentiel fixé des cétones α, β éthyléniques en milieu aqueux.	61
I - Milieu acide	61
II - Milieu basique	70
<u>DEUXIEME PARTIE</u> - Réduction polarographique des cétones α, β éthyléniques en milieu anhydre - Application des résultats aux cétones α, α' diéthyléniques et aux ξ dicétones.	
Généralités sur la polarographie en milieu anhydre	74
<u>Chapître quatrième</u> : Réduction polarographique des cétones α, β éthyléniques aliphatiques en milieu anhydre	78
A) Réduction en solvant aprotique $m = 0$	78
B) Réduction en milieu faiblement protique $m \leq 1$	81

C) Réduction en milieu plus fortement protique $m > 1$	84
D) Compléments	87
<u>Chapître cinquième</u> : Comportement polarographique des	
cétones α, β éthyléniques aromatiques en milieu anhydre	94
A) Rappel des résultats obtenus pour l'acétophénone	95
B) Réduction des cétones éthyléniques aromatiques du type  - CH = CH - CO - R	97
C) Applications des équations de HAMMETT et de TAFT aux benzalacétones substituées et aux styrylalcóylcétones	131
<u>Chapître sixième</u> : Réduction polarographique de quelques	
cétones α, α' diéthyléniques en milieu aprotique	153
<u>Chapître septième</u> : Réduction particulière en milieu	
anhydre aprotique et protique des $\mathcal{E}$ dicétones, issues de l'électrolyse à potentiel fixé des cétones α, β -éthyléniques	162
A) Réduction en solvant aprotique	162
B) Réduction en solvant protique	165
C) Conclusion	166
<u>TROISIEME PARTIE</u> - Partie expérimentale	
I - Electrochimie préparative à potentiel contrôlé - Identification des produits obtenus.	172
II - Techniques polarographiques.	181
III - Purification des produits chimiques.	183
<u>CONCLUSION</u>	189
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	191

DEUXIEME THESE

"Viscosité des fluides comprimés".

VU ET APPROUVE

Clermont-Fd, le 21 Mars 1967

Le Doyen,

M. Roques

M. ROQUES



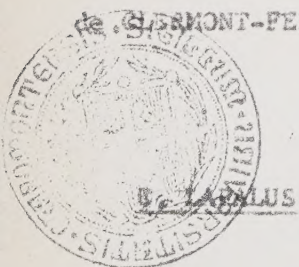
n° 9/67

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Clermont-Fd, le 21 Mars 1967

Le Recteur de l'Académie

de CLERMONT-FERRAND



Laplus

